

**Eine neue Synthese makrocyclischer Verbindungen
durch Autoxidation von Bisphosphinalkylenen**

von
Hans Pfüller
aus
Chemnitz/Sa.

1969

1970 ~~12~~ 123



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546207_0052

Eine neue Synthese makrocyclischer Verbindungen durch Autoxidation von Bisphosphinalkylenen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans Pfüller

aus

Chemnitz/Se.

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.1969

Dekan:	Professor Dr. F. Tichy
Erstberichterstatter:	Professor Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. G. Hesse

Meiner Mutter in Dankbarkeit gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser Arbeit
und die ständige Unterstützung durch wertvolle
Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von Oktober 1967 bis Juli 1969 im
Institut für Organische Chemie II der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Theorie cyclischer Verbindungen	2
I.1. Stereochemie und Stabilität carbocyclischer Verbindungen	2
I.2. Bildungstendenz ringförmiger Verbindungen	5
I.3. Ringbildungsreaktionen mittlerer und großer Ringe	7
I.4. Ringschlußreaktionen unter Verwendung von Phosphinalkylenen	10
I.4.1. Intramolekulare C-Alkylierung	11
I.4.2. Reaktion von Dibromiden mit Triphenylmethylidenphosphoran	12
II. Die Wittig-Reaktion	13
II.1. Chemismus der Wittig-Reaktion	13
II.2. Ringschlußreaktionen, die über eine Carbonylolefinierung verlaufen	14
III. Autoxidation von Bisphosphinalkylenen zu mono-, bi- und tricyclischen Ringsystemen	15
III.1. Chemismus der Autoxidation	15
III.2. Chemismus der cyclisierenden Di- bzw. Oligomerisierung	18
III.3. Monocyclische Ringsysteme	20
III.3.1. Autoxidation des Hexamethylen-(1.6)-bis-(triphenylphosphorans)	20
III.3.1.1. Die Verwendung von Lithiumphenyl als Base	26
III.3.2. Autoxidation des Octamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphorans)	30
III.3.3. Autoxidation des Nonamethylen-(1.9)-bis-(triphenylphosphorans)	37

	Seite
III.3.3.1. Konzentrationseffekt bei der Autoxidation in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel	39
III.3.4. Autoxidation des Decamethylen-(1.10)-bis-(triphenylphosphorans)	40
III.3.5. Autoxidation des Dodecamethylen-(1.12)-bis-(triphenylphosphorans)	42
III.3.6. Autoxidation des Pentamethylen-(1.5)-bis-(triphenylphosphorans)	44
III.4. Bicyclische Ringsysteme	45
III.4.1. Bicyclischer 9-Ring, 4.7.8.9-Tetrahydroinden	45
III.4.2. Bicyclischer 10-Ring, cis- $\Delta^2.\Delta^6$ -Hexahydronaphthalin	48
III.4.3. Bicyclischer 10-Ring, cis- Δ^2 -Oktahydronaphthalin	56
III.5. Tricyclische Ringsysteme	58
III.5.1. Tricyclischer 11-Ring, endo-cis-Tricyclo-[6.2.1.0. ^{2.7}]-undecadien-(4.9)	58
III.5.2. Dibenzo-(1.2,5.6)-cyclooctatetraen	61
III.6. Über das Auftreten von Catena-Verbindungen	66
IV. Vergleichende Betrachtungen der durchgeführten Cyclisierungen	69
V. Experimenteller Teil	74
V.1. Monocyclische Ringschlußreaktionen	78
VI. Bicyclische Ringsysteme	104
VII. Tricyclische Ringsysteme	121
VIII. Zusammenfassung	130

Einleitung

Die Autoxidation, d.h. die Reaktion von Bisphosphinalkyle-
nen mit Sauerstoff, ist schon mehrfach untersucht worden.
Die dabei erhaltenen cyclischen Reaktionsprodukte sowie
die Isolierung der intermediär geforderten Aldehydstufe
bestätigen den angenommenen Mechanismus. Danach erfolgt
der Ringschluß nach der Oxidation einer Ylidfunktion zu
einer Carbonylkomponente über eine Wittig-Reaktion dieser
Carbonylgruppierung mit der verbleibenden Ylidfunktion
des gleichen Moleküls.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, daß neben
dem intramolekularen Ringschluß auch intermolekulare Cycli-
sierungsreaktionen ablaufen können.

Die im Reaktionsgemisch durch Oxidation entstehende
Carbonylkomponente reagiert zunächst mit der Ylidfunktion
eines anderen Moleküls, wobei es zur Bildung eines Ylides
mit verdoppelter Kohlenstoffkette kommt. Dem kettenver-
längerten Bisphosphinalkylen steht nach halbseitiger Oxi-
dation erneut eine intra- oder intermolekulare Reaktion
offen, die beide, wie die isolierten Endprodukte zeigen,
stattfinden. Diese Reaktionsfolge ermöglicht somit die
Bildung makrocyclischer Verbindungen.

Damit stellt die Autoxidation von Bisphosphinalkylenen
eine neue einstufige Synthese makrocyclischer Ringsysteme
dar, die allgemein anwendbar ist.

Mithilfe dieser Reaktion können weiterhin die in der
Literatur beschriebenen Überlegungen über die Abhängig-
keit der Bildungstendenz von der Größe des zu bildenden
Ring es erneut bestätigt werden.

Im ersten Teil der Arbeit wird dabei über monocyclische
Systeme berichtet, und im Anschluß daran werden die Ver-
hältnisse bei polycyclischen Verbindungen betrachtet.

I. Theorie cyclischer Verbindungen

I.1. Stereochemie und Stabilität carbocyclischer Verbindungen

Aussagen über die Stabilität eines Ringsystems gewinnt man aus der Verbrennungswärme, die pro Methylengruppe eines cyclischen Systems erzielt wird. Vom Cyclopropan mit dem höchsten Wert ist ein stetiges Abfallen bis zu einem Minimum beim Cyclohexan zu bemerken. Danach steigen die Werte der Verbrennungswärme erneut an, um dann vom 14-gliedrigen Ringalkan annähernd diejenigen der offenkettigen Alkane zu erreichen. Bayer¹⁾ postulierte aufgrund der hohen Verbrennungswärmen für die kleinen Ringe eine Spannung infolge Winkeldeformation des Bindungswinkels. Tatsächlich müssen die Bindungswinkel beispielsweise im Cyclopropan (60°) erheblich vom Wert des Tetraederwinkels abweichen. Die Bayersche Spannungstheorie vermag das Verhalten bei kleinen Ringen gut zu erklären, aber bereits vom Cyclopentan und Cyclohexan an fällt die Grundvoraussetzung, nämlich die Annahme, daß die Ringe eben gebaut sind, weg. So sollte die Cyclohexanmolekel bei ebenem Bau einen Bindungswinkel von 120° besitzen und durch diese Winkelausdehnung eine höhere Verbrennungswärme liefern als beobachtet wurde. Die klassische Spannungstheorie versuchte dies mit einer negativen Winkelspannung zu erklären. In Wirklichkeit trifft hier zu, was bereits H.Sachse und E.Mohr erkannt hatten.

Vom Cyclopentanring an liegen die Cycloalkane nicht in planarer sondern gewellter Form vor. Dadurch erreicht beispielsweise das Cyclohexan den normalen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$, was auch zum normalen Wert für die Verbrennungswärme verglichen mit dem offenkettiger Alkane führt. Der Cyclohexan-

1) A.v.Bayer, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1363 (1890)

ring liegt in zwei verschiedenen Konformationsisomeren vor. Die Sesselform ist davon bei Raumtemperatur die überwiegende, während die Wannenform ein um 5-6kcal/Mol höheres Energieniveau besitzt.



Sesselform



Wannenform

Bei den mittleren Ringen mit 8-11 Gliedern spielen mehrere Faktoren für die Erhöhung der Verbrennungswärme eine Rolle. Einmal können nicht alle Ringglieder die energieärmste anti-Konformation einnehmen, bei der sie zueinander auf Lücke stehen, sondern müssen zwangsweise ekliptische Konformationen bilden, was sich in der Pitzer-Spannung niederschlägt. Zum anderen führt gerade bei mittleren Ringsystemen die Transannularspannung, die auf Wechselwirkung der Wasserstoffatome nicht benachbarter Methylengruppen zurückzuführen ist, zu erheblichen Spannungen. Damit erklärt sich auch die schwierige Bildung dieser mittleren Ringe. Diesen beiden Effekten wird durch Bindungswinkelveränderungen entgegengewirkt. Auch die Bayerspannung kommt also als Spannungskomponente bei den mittleren Ringen hinzu²⁾³⁾.

Bei den großen Ringen hängt die Stabilität eines Ringsystems stärker von der Orientierung der einzelnen Kettenglieder zu ihren Nachbarn als von den Bindungswinkeln ab. Die ungünstigste und damit energiereichste Lage stellt die verdeckte Konformation dar, während die gestaffelte Stellung (gauche-Konformation) energieärmer ist. Die größte Stabilität besitzt die Stellung, bei der alle Substituen-

2) J.D.Dunitz u. V.Prelog, Angew. Chem. 72, 896 (1960)

3) J.B.Hendrickson, J.Amer. chem. Soc. 86, 4854 (1964)

ten auf Lücke stehen (anti-Konformation). Lange Paraffinketten liegen beispielsweise in der all-anti-Konformation vor. Das führt zu einem gestreckten Bau der Moleküle und erschwert die Ringbildung.

Große Ringe erlauben grundsätzlich spannungsfreie Konformationen. Solche Ringsysteme werden aber nach Dale⁴⁾ nur dann möglich, wenn sie sich vom Diamantgitter ableiten lassen. Das schließt alle Ringe mit ungeradzahligen Kettengliedern aus. Hier stellt der Cyclohexanring wieder das einfachste und zugleich erste Glied dar. Unter den großen Ringen ist der 14-Ring in der Lage, das erste spannungsfreie System zu bilden. Die Einführung einer Doppelbindung führt in jedem Falle zum Auftreten einer Ringspannung, während zwei Doppelbindungen in einem großen Ring unter bestimmten Bedingungen spannungsfreie Konformationen erlauben. Dies wird dann möglich, wenn sich die beiden C=C-Doppelbindungen genau gegenüberstehen und durch zwei gleiche Polymethylenketten verbunden sind. Derartige Verbindungen werden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt.

Ringsysteme, die kumulierte Doppelbindungen aufweisen, sind dagegen gespannt und erst in Form eines cyclischen Allens stabil, das mindestens 9 Kettenglieder umfaßt⁵⁾⁶⁾. Cyclohexadien-(1.2) erweist sich demgegenüber als instabil⁷⁾.

Wenn auch nicht alle großen Ringalkane wirklich spannungsfreie Konformationen bilden können, so handelt es sich bei diesen Ringsystemen um vergleichsweise geringere Spannungen als im Bereich der mittleren Ringe, so daß für ihre Bildung die Kettenlänge zum entscheidenden Faktor wird.

4) J.Dale, Angew. Chem. 78, 1070 (1966)

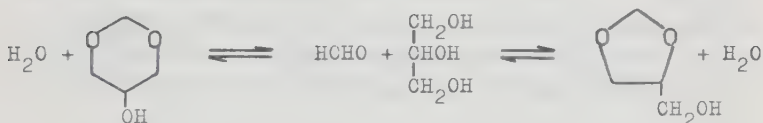
5) L.Skattebøl, Tetrahedron 167 (1961)

6) E.Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962)

7) G.Wittig und P.Fritze Angew. Chem. 78, 905 (1966)

I.2. Bildungstendenz ringförmiger Verbindungen

Für die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Verbindungen sind die Länge der Kette und die Spannung des zu bildenden Ringes von großer Bedeutung. Je länger eine Kohlenstoffkette ist, umso mehr verschiedene Lagen können die einzelnen Atomgruppierungen aufgrund der freien Drehbarkeit ihrer C-C-Einfachbindungen annehmen. Bei Propanderivaten hingegen liegt eine kurze Kohlenstoffkette vor, wodurch sich die Kettenenden optimal nahe kommen. Das erklärt auch seine relativ leichte Bildung. Der Spannungsfaktor wird dadurch weitgehend kompensiert. Bereits beim Vierring kann die kettenförmige Molekel in trans- und cis-Konformation vorliegen, aber nur letztere Form ist zum Ringschluß befähigt. Der Vierring ist zwar stabiler, bildet sich aber schwieriger. Die Kondensation von Formaldehyd und Glycerin liefert ein Beispiel dafür, daß Ringschlußgeschwindigkeit und Ringstabilität von verschiedenen Faktoren abhängen⁸⁾.



Prinzipiell kann hierbei ein fünf- oder sechsgliedriges Cycloacetal entstehen. Da der 5-Ring leichter gebildet wird, findet man bei schnellem Aufarbeiten hauptsächlich 4-Hydroxymethyl-dioxolan-(1.3). Bei längerem Stehenlassen der Reaktionsprodukte verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des 5-Hydroxy-1.3-dioxolans, da der 6-Ring das stabilere System darstellt.

8) H.Hibbert u. M.M.Carter, J.Amer.chem. Soc. 50, 3120 (1928)

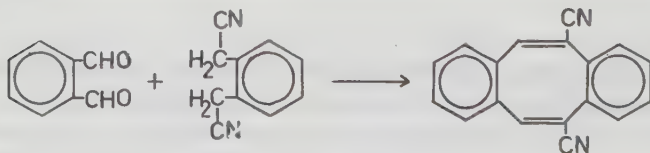
Nach G.Salomon⁹⁾, der die Bildung der Lactone aus ω -Hydroxycarbonsäuren untersucht hat, fällt die Bildungstendenz 5-10-gliedriger Ringe im Verhältnis $1:10^{10}$ und nimmt bei großen Ringen wieder um den Faktor 10^3 zu. Bei den mittleren Ringen wirken sich sowohl die Zunahme der Kettenlänge als auch die nichtklassische Spannung der zu bildenden Ringe nachteilig aus.

Alkylgruppen¹⁰⁾ fördern ebenso wie Heteroatome die Bildungstendenz cyclischer Verbindungen. So fällt der leichte Ringschluß cyclischer Brenzcatechin-Äther aus den ω -Bromhalbäthervverbindungen auf¹¹⁾.



Der Sauerstoff fungiert als starre Gruppe und vermindert die freie Drehbarkeit der Kettenverbindung.

Sind o-disubstituierte Aromaten an einer Ringbildung beteiligt, so liegen 4 Atome oder Atomgruppierungen des zu bildenden Ringes in einer Ebene fixiert und erleichtern daher auch eine Cyclisierung, wie die Kondensation von o-Phthaldialdehyd mit o-Phenylen-diacetonitril zeigt¹²⁾.



9) G.Salomon, Helv. chim. Acta 19, 743 (1936)

10) R.Anschütz, Liebigs Ann. Chem. 254, 168 (1889)

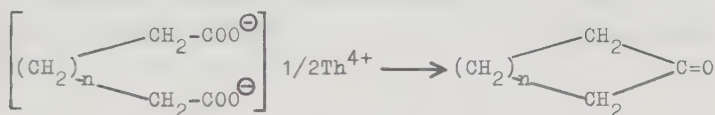
11) K.Ziegler, A.Lüttringhaus u. K.Wohlgemuth, Liebigs Ann. Chem. 528, 162 (1936)

12) L.M.Fieser u. M.M.Pechet, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 (1946)

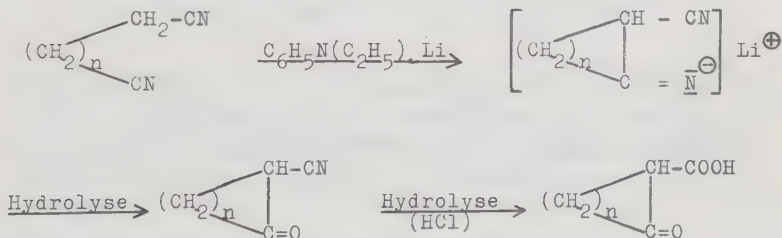
Die Entstehung eines 8-Ringes erfolgt mit großer Leichtigkeit. Durch Verseifung und Decarboxylierung entsteht schließlich Dibenzocyclooctatetraen.

I.3. Ringbildungsreaktionen mittlerer und großer Ringe

Eine der ersten Methoden zur Herstellung großer Ringe entwickelte Ruzicka¹³⁾ mit der Pyrolyse der Thoriumsalze von α,ω -Dicarbonsäuren. Die Synthese zeigte im Bereich mittlerer Ringe keine Ergebnisse, während höhere Ringketone zugänglich wurden.



Als geeigneter erwies sich die Methode der basenkatalysierten Cyclisierung von α,ω -Dinitrilen nach K. Ziegler¹⁴⁾.

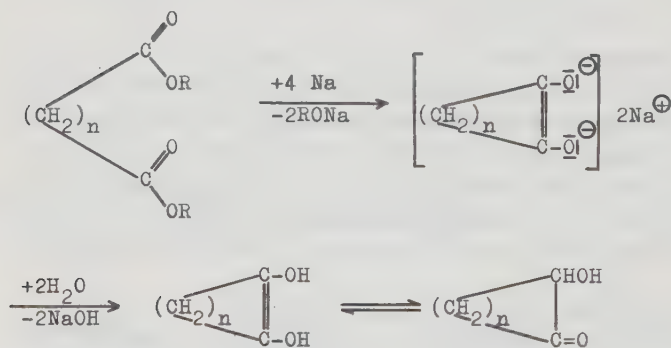


13) L. Ruzicka, M. Stoll u. H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* 9, 249 (1926)

14) K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, *Liebigs Ann. Chem.* 504, 94 (1933)

Unter Decarboxylierung entsteht schließlich das Ringketon. Gute Ergebnisse liefert die Reaktion nur bei Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips, wonach die Polymerisation als Konkurrenzreaktion der Cyclisierung bei Verdünnung unterdrückt wird. Auch diese Synthese zeigt im Bereich mittlerer Ringe geringe Ausbeuten.

Eine Ringschlußreaktion mit gleichermaßen guten Ausbeuten bei mittleren wie großen Ringen stellt die Reduktion von Dicarbonsäureestern mit Natrium in Xylol dar. Die Reaktion selbst findet an der Metalloberfläche statt und fixiert damit die Ringverknüpfungsstellen, zum anderen wird die Paraffinkette in das lipophile Lösungsmittel Xylol hineingezogen und begünstigt dadurch ebenfalls den Ringschluß¹⁵⁾¹⁶⁾.



In neuerer Zeit sind einige Cyclisierungsreaktionen ent-

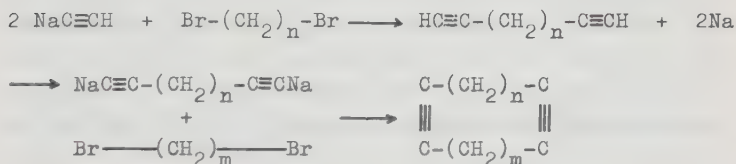
15) M.Stoll u. J.Hulstkamp, Helv. chim. Acta 30, 1815 (1947)

16) V.Prelog, L.Frenkiel, M.Kobelt u. P.Barman, ebenda 30, 1741 (1947)

wickelt worden, die mittlere und große Ringe gut zugänglich machen. So erzielt die Oligomerisierung von Butadien und Äthylen mit Butadien mithilfe von Ziegler-Katalysatoren gute Ergebnisse im Bereich mittlerer Ringe¹⁷⁾.



Eine Synthese mit breitem Anwendungsbereich bei großen Ringen wurde gleichzeitig von Wotiz¹⁸⁾ und Dale¹⁹⁾²⁰⁾ gefunden. Bei dieser Zweistufenreaktion wird in flüssigem Ammoniak gearbeitet.



Zunächst reagiert das Natriumacetylid mit dem Dibromalkan zu einer Diacetylenverbindung, die erneut mit Natrium in flüssigem Ammoniak zur Dinatriumverbindung umgesetzt wird. Die nochmalige Reaktion mit Dibromalkanen führt dann

17) G.Wilke et al. Angew. Chem. 75, 10 (1963)

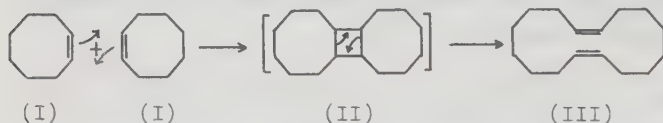
18) J.H.Wotiz, R.J.Adams u. C.G.Parsons, J. Amer. chem. Soc. 83, 373 (1961)

19) A.J.Hubert u. J.Dale, Chem.and Ind. 249 u. 1224 (1961)

20) J.Dale, A.J.Hubert u. G.S.D.King, J. chem. Soc. I, 73 u. 93 (1963)

zum Ringschluß. Es lassen sich auch Di- und Triacetylene einsetzen, wodurch sich der Anwendungsbereich der Synthese vergrößert. Partielle Hydrierungen führen bei einigen Ringen zu definierten Cycloolefinen. Die Cycloalkane sind auf diese Weise ebenfalls zugänglich.

In jüngster Zeit wurde noch eine Synthese beschrieben, die bislang auf einem Beispiel beschränkt blieb²¹⁾. Nach dem Prinzip der Metathesis-Reaktion²²⁾ setzten die Autoren Cycloocten mit entsprechenden Katalysatoren um und erhielten eine Verdoppelung der Ringgliederzahl. Für die Bildung der Verbindung III wird der im Schema angedeutete Mechanismus verantwortlich gemacht.



Danach wird verständlich, daß die Reaktion nicht beim dimeren Produkt stehenbleibt, sondern unter Anlagerung weiterer Cyclooctenmoleküle zu großen Ringen führt.

I.4. Ringschlußreaktionen unter Verwendung von Phosphinalkylenen

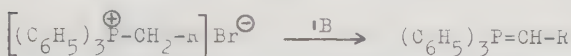
Im Jahre 1953 machten G.Wittig und G.Geißler²³⁾ die Klasse der Phosphinalkylene bequem zugänglich. Sie spal-

21) E.Wasserman, D.A.Ben-Efraim u. R.Wolovsky,
J. Amer. chem. Soc. 90, 3286 (1968)

22) N.Calderon, H.Y.Chen u. K.W.Scott, Tetrahedron
Letters 34, 3327 (1967)

23) G.Wittig u. G.Geißler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44
(1953)

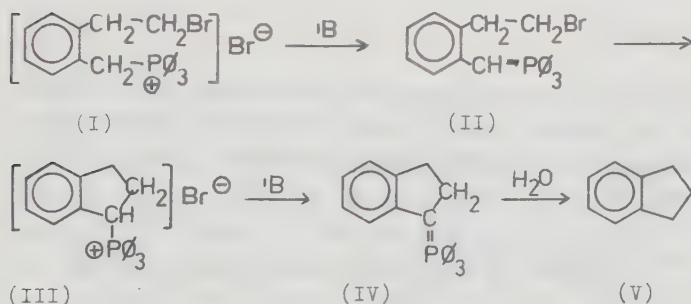
teten mit einem Äquivalent einer Base aus einem quartären Phosphoniumsalz ein Proton ab. Zahlreiche Reaktionen dieser neuen Stoffklasse sind seither untersucht worden.



H.J.Bestmann und seine Mitarbeiter entwickelten nun mit Hilfe der Phosphinalkylene zahlreiche Ringschlußreaktionen, die eine wertvolle Ergänzung der bisher bekannten Methoden darstellen.

1.4.1. Intramolekulare C-Alkylierung

Durch Umsetzung von Dibromiden mit Triphenylphosphin gelangt man unter bestimmten Bedingungen zu Monophosphoniumsalzen (I), die durch Basen in die entsprechenden Phosphinalkylene (II) überführt werden. Die intramolekulare C-Alkylierung liefert dann das cyclische Phosphoniumsalz (III). Erneute Umsetzung zum Phosphinalkylen (IV) und anschließende Hydrolyse lassen den cyclischen Kohlenwasserstoff entstehen²⁴⁾.

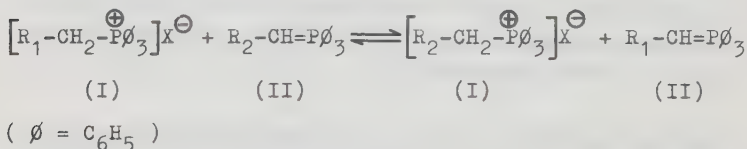


24) H.J.Bestmann, H.Häberlein u. W.Eisele, Chem Ber. 99, 28 (1966)

Geeignete Dibromide gehen die beschriebene Reaktion mit bisfunktionellen Yliden unter Bildung der cyclischen Bisphosphoniumsalze ein und geben so zur Bildung mittlerer Ringe Anlaß²⁵⁾.

I.4.2. Reaktion von Dibromiden mit Triphenylmethylenphosphoran

Diese Cyclisierungsreaktion macht sich das von H.J.Bestmann²⁶⁾ erkannte Prinzip der intermolekularen Umylidierung zunutze. Danach können Phosphoniumsalze als Brönsted-Säuren und die Phosphinalkylene als korrespondierende Basen betrachtet werden. Die Säure- bzw. Basenstärke wird durch Substituenten R an den α -Kohlenstoffatomen beeinflusst. Es kommt daher zwischen Phosphoniumsalzen (I) und Phosphinalkylene (II) zur Ausbildung von Säure-Basengleichgewichten, wobei die Gleichgewichtslage von den Substituenten R₁ und R₂ bestimmt wird.

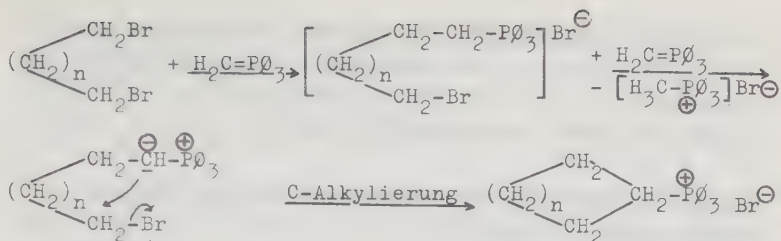


Während die Ringschlußreaktion beim Aufbau großer Ringe nicht zum Erfolg führt, lassen sich mit ihr selbst die instabilen Cyclopropan- und Cyclobutanderivate leicht gewinnen²⁷⁾.

25) H.J.Bestmann u. D.Ruppert, Angew. Chem. 80, 668 (1968)

26) H.J.Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)

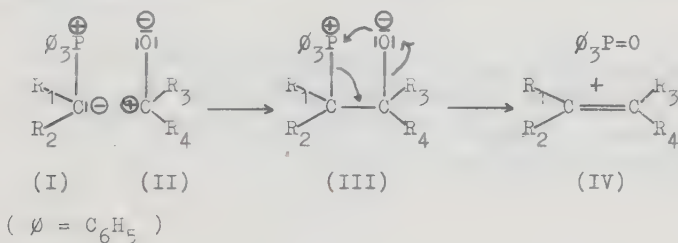
27) H.J.Bestmann u. E.Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969)



II. Die Wittig-Reaktion

II.1. Chemismus der Wittig-Reaktion

Setzt man Methylen-triphenylphosphoran bzw. seine Derivate (I) mit hinreichend reaktiven Carbonylverbindungen (II) um, so erhält man ein Olefin (IV) und Triphenylphosphinoxid²⁸⁾.



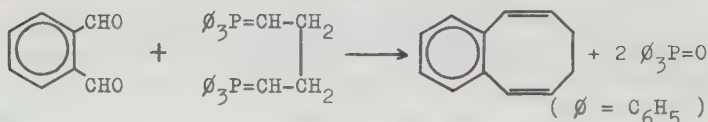
Die resonanzstabilisierte Form des Ylides (I) reagiert mit der polarisierten CO-Doppelbindung der Carbonylkomponente (II) unter C-C-Verknüpfung zu einem Betain (III). Die große Affinität des Phosphors zum Sauerstoff bedingt nun die Ausbildung einer Vierringstruktur, die unter syn-

28) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

choner Verschiebung der Elektronen innerhalb des Ringes zerfällt und zu den Produkten führt. Die Betainzwischenstufe konnte in einigen Fällen gefaßt werden.²⁹⁾³⁰⁾ Ihre Bildung verläuft reversibel³¹⁾.

II.2. Ringschlußreaktionen, die über eine Carbonyl-olefinierung verlaufen

Auch die Wittig-Reaktion kann unter bestimmten Voraussetzungen zur Synthese cyclischer Verbindungen herangezogen werden, wenn auch ihr Schwerpunkt mehr auf dem Gebiet der offenkettigen Verbindungen liegt³²⁾.



Auf die Autoxidation von Bisphosphinalkylenen, die als Ringschlußreaktion ebenfalls hier zu nennen wäre, soll im folgenden ausführlich eingegangen werden, da sie Thema dieser Arbeit ist.

29) H.J.Bestmann u. T.Denzel, Tetrahedron Letters 3591 (1966)

30) M.Schlosser u. K.F.Christmann, Angew. Chem. 76, 683 (1964)

31) A.J.Speziale u. K.W.Ratts, J.Org. Chem. 28, 465 (1963)

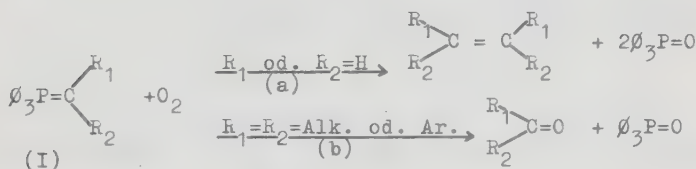
32) G.Wittig, H.Eggers u. P.Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

III. Autoxidation von Bisphosphinalkylenen zu mono-, bi- und tricyclischen kingsystemen

III.1. Chemismus der Autoxidation

Behandelt man Phosphinalkylene der allgemeinen Konstitution (I) in Lösung mit Sauerstoff, so erhält man in Abhängigkeit von den Substituenten R_1 und R_2 verschiedene Endprodukte³³⁾.

Trägt der α -ständige Kohlenstoff ein H-Atom, ist also R_1 oder $R_2=H$, dann erhält man Olefine, im anderen Fall führt die Autoxidation zu Ketonen. Rein schematisch kann man annehmen, daß ein Molekül Sauerstoff mit einer Ylidmolekel zum entsprechenden Aldehyd reagiert, der dann in einer Wittig-Reaktion mit einem zweiten Molekül Ylid zu einem Olefin und Triphenylphosphinoxid weiterreagieren kann.



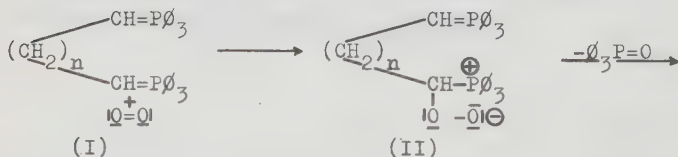
($\text{P} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Während beim Weg (a) die Wittig-Reaktion den schnelleren Reaktionsschritt darstellt, verhält es sich bei Yliden, die kein α -ständiges Proton besitzen (b) gerade umgekehrt,

33) H.J.Bestmann und O.Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963)

so daß die reaktionsträgeren Ketone ohne Schwierigkeit als Endprodukte isolierbar sind. Die Reaktion führt dann zu einem Olefin, wenn die Sauerstoffzufuhr nach der Aufnahme eines halben Äquivalents unterbrochen wird, und das gebildete Keton mit noch unumgesetztem Ylid in einer Wittig-Reaktion weiterreagieren kann.

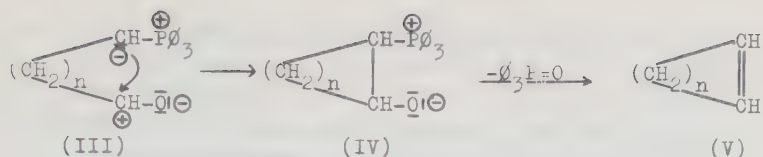
Aus diesen Reaktionsmöglichkeiten läßt sich leicht ableiten, daß sich bei Verwendung bisfunktioneller Ylide eine Cyclisierung und damit eine neue Ringschlußreaktion ergibt. Man gelangt je nach den Ausgangsverbindungen zu mono- oder polycyclischen Olefinen und Aromaten³⁴⁾³⁵⁾. Bei dieser intramolekularen Cyclisierung wird angenommen, daß das Bisylid zunächst nur halbseitig oxidiert wird, und die verbleibende Ylidfunktion mit der entstandenen Carbonylgruppe eine intramolekulare Wittig-Reaktion unter Bildung der cyclischen Verbindung eingeht. Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. H.J.Bestmann³⁶⁾, der diese Reaktion erstmals studierte, schlägt folgenden Chemismus vor:



34) H.J.Bestmann, H.Häberlein u. O.Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964)

35) H.J.Bestmann, H.Häberlein, H.Wagner u. O.Kratzer, Chem. Ber. 99, 2849 (1966)

36) H.J.Bestmann, Vortrag an der Univ. München, am 18. 2. 1964

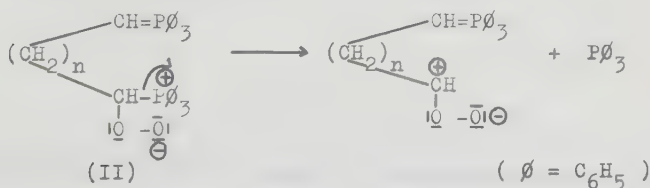


($\phi = \text{C}_6\text{H}_5$)

Schema (1)

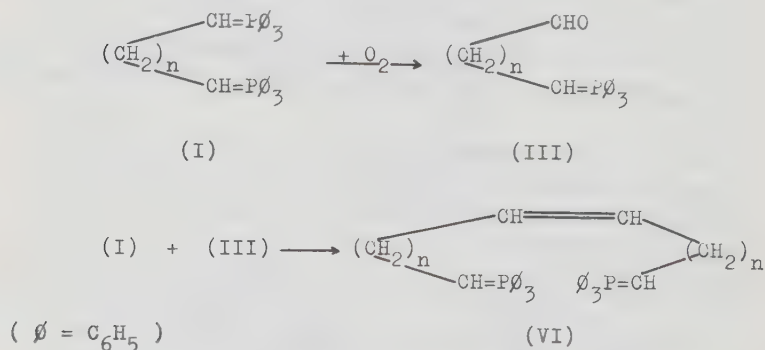
Der Sauerstoff greift am Elektronenpaar des α -Kohlenstoffatoms der resonanzstabilisierten Form (I) unter Ausbildung einer peroxidischen Verbindung (II) an. Auf Grund der großen Affinität des Sauerstoffs zum Phosphor reagiert dieses Molekül intramolekular zu Phosphinoxid und einer Carbonylverbindung (III). Die Cyclisierung erfolgt dann in einer Wittig-Reaktion über die Betainzwischenstufe (IV) zum Olefin (V). Ungeklärt ist in diesem Zusammenhang noch der Primärschritt, der Angriff des Sauerstoffs an der Ylidfunktion. Zwar liegt der Sauerstoff in Form eines biradikalischen Moleküls vor, doch ist durchaus denkbar, daß sich bei Annäherung des Sauerstoffs an die polarierte P-C-Bindung auch im Sauerstoffmolekül eine Polarisierung einstellt. Auch das stark polare Lösungsmittel Dimethylsulfoxid macht einen ionischen Angriff wahrscheinlich.

Durch Zerfall der peroxidischen Verbindung (II) nach folgendem Schema wird die Bildung von Triphenylphosphin erklärt. Letztere Verbindung ist bei allen Autoxidationsreaktionen nachweisbar.



III.2. Chemismus der cyclisierenden Di- bzw. Oligomerisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß neben dem intramolekularen Ringschluß in fast allen Fällen auch eine intermolekulare Cyclisierung stattfindet, die zur Bildung großer Ringsysteme Anlaß gibt. Bei Kohlenstoffketten mit mehr als 7 Gliedern erweist sich die intermolekulare Cyclisierung sogar als Hauptreaktion. Für die Art, wie die Bildung der Di- bzw. Oligomeren vonstattengeht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Syntheseschritte wichtig. Nimmt man an, daß die Wittig-Reaktion der intermediär gebildeten Carbonylkomponente mit einer Ylidfunktion der schnellere Reaktionsschritt ist, so erfolgt die Bildung der cyclischen Verbindungen gemäß Schema (2) über einen stufenweisen Aufbau. Das bedeutet, daß der Ringschluß selbst in jedem Falle intramolekular erfolgt.

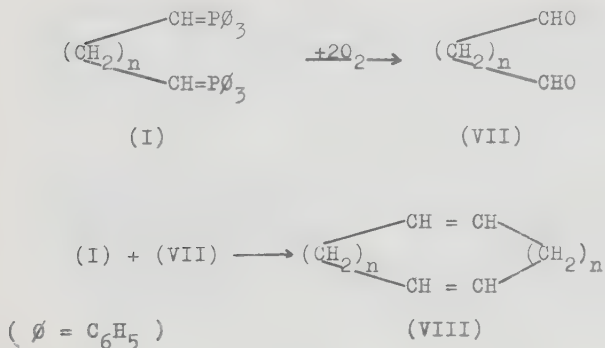


Schema (2)

Der Einfachheit halber ist das mitentstehende Triphenylphosphinoxid weggelassen worden.

Das Bisylid (I) wird zur Verbindung (III) oxidiert, die nun die Möglichkeit zu einer intra- oder intermolekularen Wittig-Reaktion hat. Bei kurzen kohlenstoffketten überwiegt die intramolekulare Reaktion, während bei längeren C-Ketten die intermolekulare Reaktion den Vorrang hat. Im letzteren Fall entsteht als Zwischenstufe ein neues Bisphosphinalkylen (VI) mit verdoppelter Kohlenstoffkette. Das Bisylid (VI) kann nun durch erneute Oxidation und nachfolgende intramolekulare Wittig-Reaktion das cyclische Diolefin mit diametraler Anordnung der C=C-Doppelbindungen bilden. Wird die Kettenverlängerung wiederholt, so kommt es zur Bildung Oligomerer.

Erfolgt die Reaktion des Sauerstoffs mit einer P=C-Doppelbindung ähnlich schnell oder schneller als die nachfolgende Wittig-Reaktion, so ergibt sich eine weitere Möglichkeit einer cyclisierenden Dimerisierung zweier Kohlenstoffketten nach dem Schema (3).



Schema (3)

Zunächst läuft die Reaktion wieder über eine Monocarbo-
nylverbindung (III), die aber vor einer Weiterreaktion

nach bekanntem Schema, mit einem weiteren Molekül Sauerstoff zur Dicarbonylverbindung (VII) reagiert. Die anschließende Cyclisierung wird dann in einer doppelten Wittig-Reaktion erreicht. Eine Kombination der Schemata (2) und (3) würde auch mithilfe intermediär entstehender Dicarbonylverbindungen den Aufbau cyclischer Oligomerer erklären.

Der Reaktionsfolge (2) ist aber in jedem Falle der Vorzug zu geben. So erfordert die Bildung cyclischer Trimerer oder Tetramerer mindestens in einem Schritt einen stufenweisen Aufbau. Außerdem ließen sich in keinem Fall Dicarbonylverbindungen nachweisen, was bei deren Auftreten wenigstens qualitativ möglich sein sollte.

III.3. Monocyclische Ringsysteme

III.3.1. Autoxidation des Hexamethylen-(1.6)-bis-triphenylphosphorans) (2)

Erhitzt man 1 Mol 1.6-Dibromhexan in absolutem Dimethylformamid mit 2 Mol Triphenylphosphin auf 120-130°, so tritt spontan die Salzbildung ein. Das Hexamethylen-(1.6)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (1) schmilzt bei 296-299°C (Lit.Fp.= 295-297³⁷⁾).

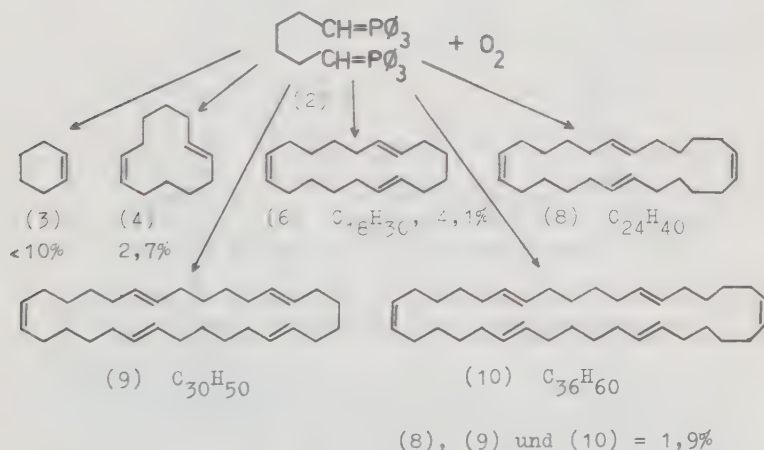
Bei dem bereits durchgeführten Ringschluß wurde das Bisphosphinalkylen unter Verwendung des Dimethylsulfoxylat-Anions als Base aus (1) hergestellt. Nach der Autoxidation ließ sich das Cyclohexen isolieren³⁴⁾³⁸⁾.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur die Bildung und

37) L.Horner, H.Hoffmann, W.Klink, H.Ertel und V.G.Toscana, Chem. Ber. 95, 581 (1962)

38) H.Häberlein, Dissert. Univ. Erlangen-Nürnberg 1965

Isolierung der Di- bzw. Oligomerisierungsprodukte beschrieben werden, die bislang noch nicht gefaßt wurden. Zu diesem Zweck wird das nach obiger Methode präparierte Bisylid unter Eiswasserkühlung der Autoxidation unterworfen. Das Bisphosphinaalkylen (2) ist in Dimethylsulfid mäßig schwer löslich und nimmt bei einer Oxydationsdauer von ca. 3 Stunden 90% an Sauerstoff auf, wobei sich unter kontinuierlicher Auflösung des Niederschlages eine Braunfärbung einstellt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht sich selbst überlassen. Der gesamte Ansatz wird mit n-Pentan gründlich extrahiert. Nach dem Abtrennen der mitextrahierten Reaktionsprodukte wie Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid, destilliert man das Lösungsmittel zusammen mit dem Cyclohexen³⁴⁾³⁸⁾ über eine kurze Vigreux-Kolonne ab.

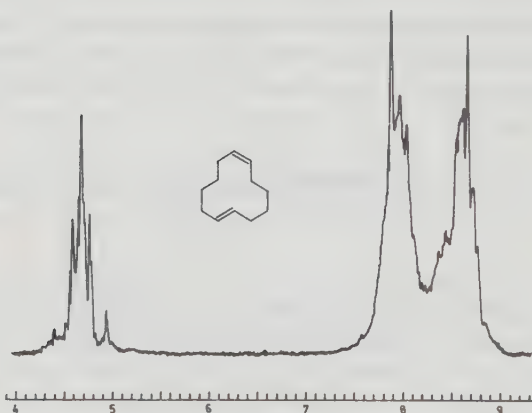


Cyclododeca-(1.7)-dien (4)

Der farblose ölige, Rückstand wird im Hochvakuum destilliert, wobei in einer Ausbeute von 2,7% der Kohlen-

wasserstoff (4) übergeht. $K_p = 51^{\circ}/0,4\text{mm}$, (Lit.Fp. = 0°C für die cis, cis-Verbindung²⁰)).

Das Kernresonanzspektrum zeigt 3 Multipletts. Die olefinischen Protonen erscheinen als Multiplett um $4,69\tau$ zentriert, die den olefinischen benachbarten allylischen Protonen sind um $7,95\tau$ zentriert und die restlichen CH_2 -Ringprotonen zeigen ein Multiplett, das um $8,65\tau$ zentriert ist. Die Flächenverhältnisse der Signale entsprechen den Protonenverhältnissen von 1:2:2.



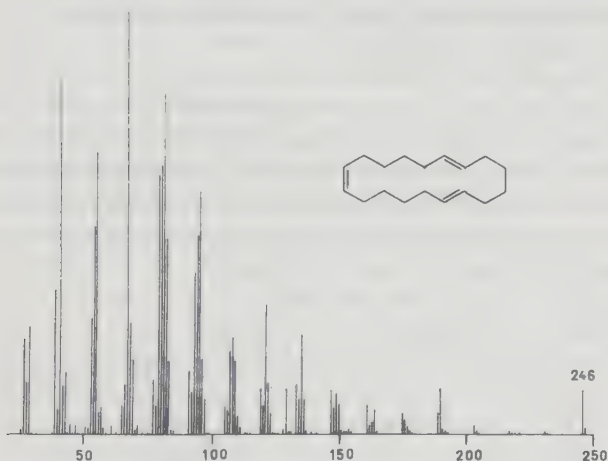
NMR-Spektrum des Cyclododeca-(1.7)-diens (4)

Das Massenspektrum liefert den erwarteten Molekülpeak von $m/e = 164$. Nach der Hydrierung von (4) zum Cyclododecan (5) wächst die Massenzahl um vier Einheiten. Auch die Wasserstoffaufnahme läßt auf das Vorhandensein zweier Doppelbindungen im Ringsystem schließen. Während der Kohlenwasserstoff (4) wegen seiner geringen Ausbeute nicht auf Analysenreinheit gebracht werden konnte, ließ sich das Cyclododecan als Restsubstanz durch Umkristal-

lisieren aus Methanol gut reinigen, so daß die Analysenwerte von (5) mit den errechneten übereinstimmten. Die Verbindung schmolz bei 60°C (Lit.Fp. = 61°C²⁰⁾³⁹⁾). Das nmr-Spektrum der Folgeverbindung (5) zeigte ein scharfes Singulett bei 8,68-8,69 τ und lieferte dadurch einen eindeutigen Beweis für die Ringstruktur. Jede offenkettige Verbindung hätte verschiedene Protonen aufzuweisen, die sich im Kernresonanzspektrum bemerkbar machen würden.

Cyclooctadeca-(1.7.13)-trien (6)

Steigert man die Ölbadtemperatur, so destilliert bei einem Kp. = 110-112°/0,4mm ein weiterer Kohlenwasserstoff in 4,1%-iger Ausbeute über.



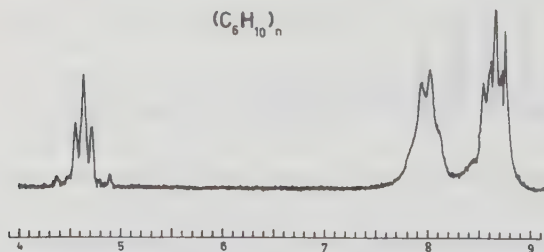
Massenspektrum des Cyclooctadeca-(1.7.13)-triens (6)

39) F.Sondheimer, Y.Amiel u. R.Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4600 (1959)

Das Kernresonanzspektrum entspricht dem der Verbindung (4), während der Molekülpeak des Massenspektrums bei 246 liegt entsprechend einer cyclisierenden Trimerisierung der Ausgangskohlenstoffkette. Bei der Hydrierung von (6) zum Cyclooctadecan (7) betrug die Wasserstoffaufnahme 3 Mol pro Mol Ausgangsverbindung und der Molekülpeak stieg um 6 Masseneinheiten, was auf 3 C=C-Doppelbindungen im Ringsystem schließen läßt. Das Kernresonanzspektrum des Cyclooctadecans wies ebenfalls ein scharfes Singulett bei 8,68 τ auf und der Schmelzpunkt lag bei $F_p = 70-71^\circ$ (Lit. $F_p = 74-75^\circ C^{20)39}$). Die Analysenwerte sowohl des cyclischen Triens als auch der hydrierten Verbindung (7) stimmten mit den errechneten überein.

Cyclotetracos-(1.7.13.19)-tetraen (8), Cyclotriaconta-
(1.7.13.19.25)-pentaen (9) und Cyclohexatriaconta-
(1.7.13.19.25.31)-hexaen (10)

Der farblose Rückstand der Hochvakuumdestillation von (6) wird am rotierenden Kugelrohr ebenfalls im Hochvakuum zwischen 130 und 170° überdestilliert. Das Kernresonanzspektrum ist bemerkenswert klar und zeigt, daß zumindest durch Extraktion mit n-Pentan kaum Nebenprodukte ähnlicher Struktur isoliert werden können.



NMR-Spektrum $(C_6H_{10})_n$ $n=4$ (8), $n=5$ (9) und $n=6$ (10)

Im übrigen ähnelt es den bereits beschriebenen auch im Hinblick auf die Integrationsverhältnisse weitgehend. Die massenspektroskopische Untersuchung ergab bei geringer Intensität der Bruchstücke die ausgeprägten Massenzahlen 328 für (8), 410 für (9) und 492 für die Verbindung (10) entsprechend einer Summenformel $(C_6H_{10})_n$. Nach der Hydrierung des Kohlenwasserstoffgemisches läßt sich ein farbloser Feststoff isolieren, dessen erneute massenspektroskopische Untersuchung die angenommenen Strukturen belegt.

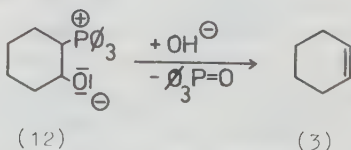
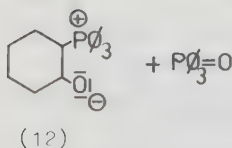
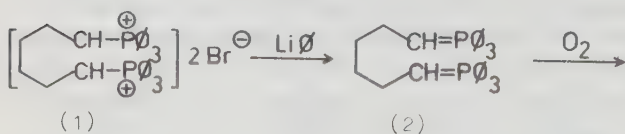
Bei der isolierten Menge von 2% sind lediglich spektroskopische Daten zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffgemisches herangezogen worden. Sie sind aber schon deshalb ausreichend, weil bei weiteren Reaktionen, die im Anschluß beschrieben werden, die gleichen Verhältnisse bei wesentlich günstigeren Ausbeuten angetroffen wurden. In diesen Fällen können die Strukturen sowohl durch spektroskopische wie auch durch analytische Daten belegt werden. Eine Trennung der Verbindungen (8), (9) und (10) ist nicht durchgeführt worden.

Bemerkenswert bei dieser Umsetzung ist die höhere Ausbeute des Trimerisierungsproduktes (6) gegenüber dem Dimerisierungsprodukt. Hier schlägt sich die Spannung des zu bildenden 12-Ringes nieder, der zwar nicht mehr zu den mittleren Ringen gerechnet werden kann, dem spannungsärmeren 18-Ring gegenüber aber benachteiligt ist. Die höheren Oligomeren können den Nachteil der zunehmenden Kettenlänge nicht mehr kompensieren und treten in ihren Ausbeuten zurück. Diese Ausbeuteverhältnisse kehren sich bei der im folgenden zu beschreibenden Oxidation des Octamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphorans) um. Das als Dimerisierungsprodukt entstehende Cyclohexadeca-(1.9)-dien besitzt dem 24-Ring gegenüber spannungsmäßig keine nennenswerten Nachteile, so daß in erster Linie die Kettenlänge für den Ringschluß maßgebend wird.

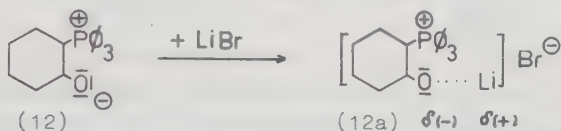
III.3.1.1. Die Verwendung von Lithiumphenyl als Base

Bei der Benutzung einer ätherischen Lithiumphenyl-lösung als Base, erhält man völlig veränderte Verhältnisse die anhand der Oxidation des Hexamethylen-(1.6)-bis-(tri-phenylphosphorans) (2) aufgezeigt werden.

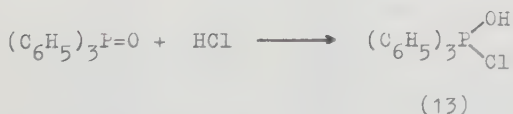
Das Bisphosphinalkylen (2) gewinnt man durch Zugabe einer ätherischen Lithiumphenyllösung zur benzolischen Suspension des Bissalzes (1). Die rote Ylidlösung nimmt unter Abscheidung eines gelben Niederschlages während einer Oxidationsdauer von 1,5 Stunden 70% Sauerstoff auf. Nach dem Filtrieren zersetzt man den getrockneten Rückstand mit conc. Kalilauge. Bei der Destillation gehen Cyclohexen (3) zusammen mit Wasser über und das Olefin wird daraus isoliert. Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung lieferte 24% (3). Durch das Vorhandensein von Äther in der Reaktionslösung trat die Zersetzung des Betains zum Teil schon während der Autoxidation ein³²⁾, so daß aus dem Filtrat durch Umsetzung mit Brom weiteres Cyclohexen in Form von Dibromcyclohexan isoliert werden konnte.



Bei der Verwendung von lithiumorganischen Verbindungen als Basen lässt sich das Betain (12) als stabile Zwischenstufe fassen, da es mit dem entstehenden Lithiumhalogenid Addukte (12a) bildet, deren Weiterreaktion durch die Blockierung des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom erschwert ist³⁰⁾. Durch Diäthyläther und Tetrahydrofuran erleiden sie aber unter Bildung des Olefins teilweise Zersetzung³²⁾.

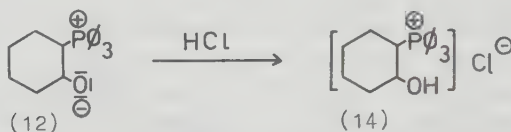


Zur Isolierung des Betains wurde der durch Autoxidation erhaltene Niederschlag, der noch den Additionskomplex aus Triphenylphosphinoxid und Lithiumhalogenid enthält, mit Chlorwasserstoff/Äther bei 0°C gerührt und abfiltriert. Aus dem Filtrat erhielt man nach Verdampfen des Äthers ein Produkt, das an der Luft sofort Chlorwasserstoff abspaltete und Triphenylphosphinoxid lieferte. Offensichtlich handelt es sich dabei um die Verbindung (13), die bei Feuchtigkeitzutritt sofort hydrolysiert⁴⁰⁾.

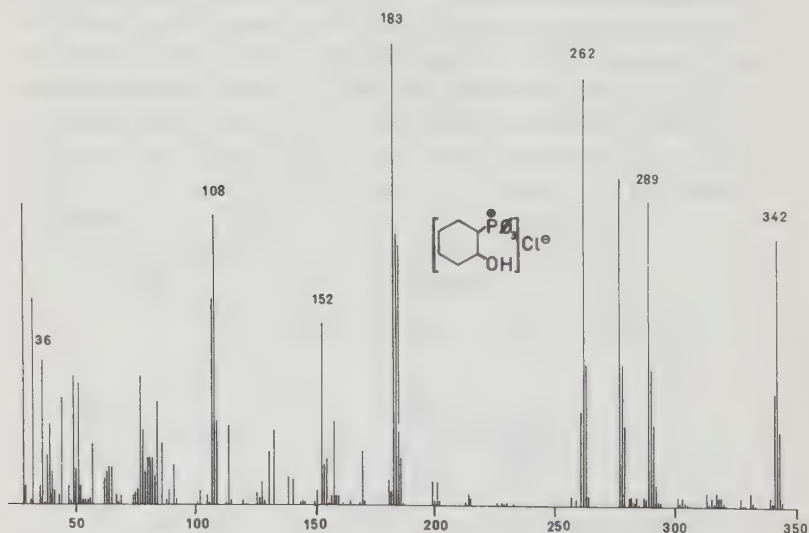


40) L.Horner, H.Oediger u. M.Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959)

Der Rückstand war nach Entfernen des restlichen Lithiumbromids unlöslich in Benzol, Tetrahydrofuran und Dioxan, mäßig löslich in Chloroform dagegen gut löslich in Alkohol oder Methanol. Das Betain hatte ein Mol Chlorwasserstoff unter Bildung des α -Hydroxy-cyclohexyl-triphenylphosphoniumchlorids (14) addiert.

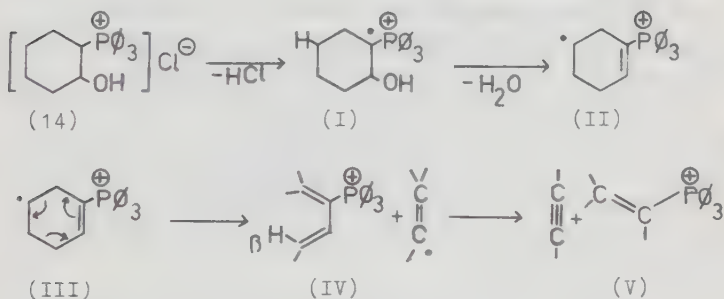


Das IR-Spektrum von (14) weist eine OH-Valenzschwingung bei 3200cm^{-1} auf, weiterhin sind die charakteristischen CH_2 -Valenzschwingungen bei 2926 und 2853cm^{-1} erkennbar.



Massenspektrum des α -Hydroxy-cyclohexyl-triphenylphosphoniumchlorids (14)

Die Struktur des Phosphoniumsalzes (14), das sich nicht umkristallisieren läßt und daher auch nicht die gewünschten Analysenwerte ergab, kann mithilfe des Massenspektrums belegt werden. Die charakteristischen Massenpeaks liegen bei $m/e=342$, $m/e=289$ und $m/e=262$ sowie Bruchstücke dieser Massen. Als erster Schritt folgt nach Verdampfung des Phosphoniumsalzes (14) die Abspaltung von Chlorwasserstoff als Neutralteil (Phosphoniumsalze zeigen im Massenspektrum den Molekülpeak der entsprechenden Phosphinalkylene). Die Massen HCl^{35} und HCl^{37} treten im Isotopenverhältnis von 3:1 auf. Auch das zurückbleibende Radikalion (I) wird nicht aufgezeichnet, da durch γ -Eliminierung Wasser als Neutralteil abgespalten wird, und das entstandene Diradikal die Doppelbindung unter Bildung des Radikallions (II) schließt.



Nach K.Biemann⁴¹⁾ erhält man von Alkoholen grundsätzlich schwache Molekularpeaks, sie liefern unter Dehydratisierung einen Massenpeak $M-18$. Je länger die Kohlenstoffkette wird, umso kleiner fällt der Molekülpeak aus. Beispielsweise ist die Größe des Molekülpeaks beim 3-No-

41) K.Biemann, Angew. Chem. 74, 102 (1962)

nanol noch 0,05% und beim cis, cis-2-Decalol 0,08% bezogen auf den höchsten im Spektrum auftretenden Massenpeak. Da (14) ein Cyclohexanolderivat ist, kann man ähnliche Verhältnisse erwarten. Man beobachtet also das Radikalion (II) als größte im Spektrum auftretende Masse mit $m/e=342$, das als Cycloolefin einen ketro-Diels-Alder-Zerfall unter Bildung eines Athylenradikals und des Kations (IV) erleidet. Unter Wanderung des β -Protons und Abspaltung von Acetylen entsteht das stabile Bruchstück $m/e=289$ (V). Der zweite ebenfalls anhand der Bruchstücke nachweisbare Zerfallsweg, auf dessen Skizzierung verzichtet werden soll, kommt dadurch zustande, daß (II) Triphenylphosphin verliert und das zurückbleibende Cyclohexadienkation sukzessive zum resonanzstabilen Phenylradikalion deprotoniert wird. Die restlichen höheren im Spektrum auftretenden Massen rühren vom Zerfall des Triphenylphosphins her.

Das Kernresonanzspektrum ist wegen der geringen Löslichkeit von (14) in Chloroform nicht sehr klar, spricht aber keinesfalls gegen die angenommene Struktur.

Die Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 256-258°C. Da sie sich aus allen gängigen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren ließ, ergab die Analyse nicht die gewünschten Werte. Mit ätherischer Lithiumphenyllösung behandelt, trat eine intensive Rotfärbung auf, was auf eine Ylidbildung schließen läßt.

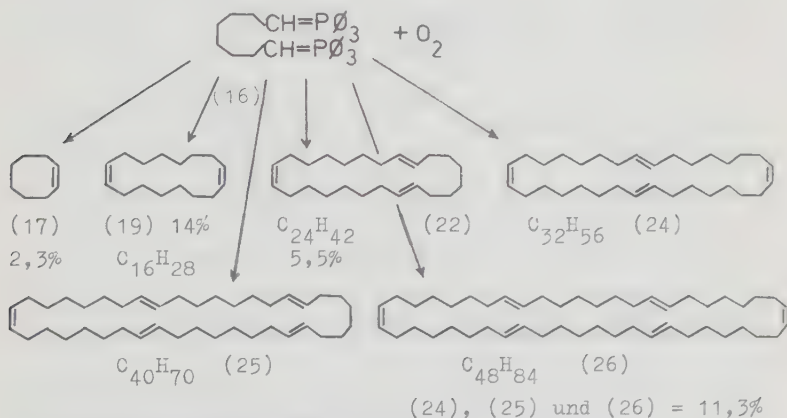
III.3.2. Autoxidation des Octamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphorans) (16)

Durch Erhitzen von 0,1 Mol 1.8-Dibromoctan mit 0,2 Mol Triphenylphosphin in absolutem Dimethylformamid entsteht das Octamethylen-(1.8.)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (15) in 83%-iger Ausbeute, $F_p=281-283^\circ\text{C}^{38}$). Das Bissalz (15) setzt man mit dem Dimethylsulfoxylat-Anion als Base zum entsprechenden Bisylid (16) um, das als orangegelber

Niederschlag aus Dimethylsulfoxid ausfällt. Die Sauerstoffaufnahme (76%) erfolgt bei Eiskühlung der Reaktionsmischung im Verlauf von ca. 4 Stunden, wobei sich die Lösung dunkel verfärbt. Nach dem Stehen über Nacht wird mit n-Pentan extrahiert und die Lösung durch Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonnen eingeeengt.

Cycloocten (17)

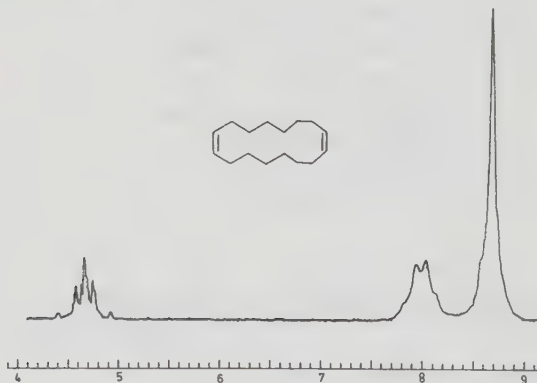
Gegen Ende der Destillation legt man Wasserstrahlvakuum an, wechselt die Vorlage und kühlt mit flüssigem Stickstoff. Das gebildete Cycloocten geht zusammen mit restlichem n-Pentan über und wird im Gaschromatographen durch Vergleichssubstanz charakterisiert. Die Ausbeutebestimmung lieferte 2,3% an Cycloocten (17). Zur weiteren Charakterisierung führt man das Cycloolefin (17) in das Dibromcyclooctan (18) vom Kp. = 88-91°/0,15mm über (Lit.Kp. = 123-124°/5mm⁴²⁾), dessen analytisch ermittelten Werte mit den errechneten in guter Übereinstimmung standen.



42) W. Keppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel,
Liebigs. Ann. Chem. 560, 1 (1948)

Cyclohexadeca-(1.9)-dien (19)

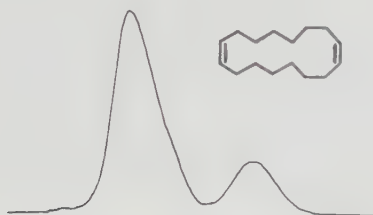
Der Destillationsrückstand wurde nach dem Entfernen von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei einem Kp. = 88-89°C/0,05mm (Lit.Fp. = 18,5°C für das cis,cis-Isomere²⁰⁾) fällt das cyclische Dimere (19) in einer Ausbeute von 14% als farbloses Öl an. Das Kernresonanzspektrum ist dem von Verbindung (4) ähnlich. Die olefinischen Protonen erscheinen um $\tau = 4,67$ zentriert, für die allylischen ergibt sich ein breites Signal um 8,0 τ zentriert während die ringinneren CH₂-Protonen ein ausgeprägtes Singulett bei 8,7 τ zeigen. Die Flächenverhältnisse entsprechen der Erwartung. Diese Angaben stimmen mit denen E. Wassermans und Mitarbeiter²¹⁾ überein, die diese Verbindung über einen anderen Weg synthetisierten.



NMR-Spektrum des Cyclohexadeca-(1.9)-diens (19)

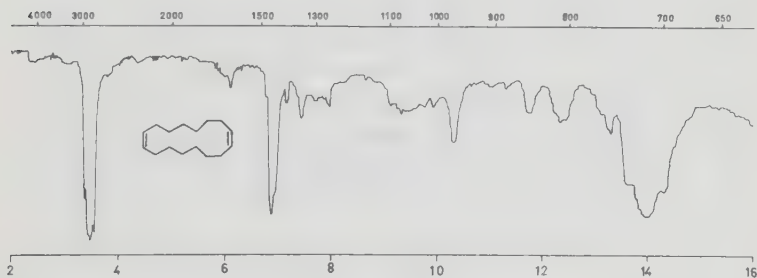
Das Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekularpeak von $m/e = 220$, der nach der Hydrierung zum Cyclohexadecan (20) (Fp. = 61°C; Lit.Fp. = 62-63°C²⁰⁾³⁹⁾) um vier Massenzahlen zunimmt.

Aus dem IR-Spektrum und dem Gaschromatogramm ist ersichtlich, daß die Verbindung (19) stereochemisch nicht einheitlich ist, was bei ihrer Bildung über eine Wittig- Reaktion auch nicht zu erwarten ist.



Gaschromatogramm des Cyclohexadeca-(1.9)-diens (19)

Im Gaschromatogramm sind wenigstens zwei Stereoisomere zu erkennen, und es ist möglich, daß auch das dritte denkbare Stereoisomere im Gemisch vorhanden ist. Dagegen läßt das IR-Spektrum lediglich Schlüsse auf das Vorhandensein trans-ständiger Substituenten an den olefinischen Doppelbindungen zu.



IR-Spektrum des Cyclohexadeca-(1.9)-diens (19)

Es tritt bei 970cm^{-1} die charakteristische trans-Schwingung auf, die geringfügig verschoben auch bei allen folgenden Olefinen beobachtbar ist.

Das entsprechende cis,cis-Dien wurde in Form des Silbernitrat-Komplexes (19a) isoliert, den die trans-Verbindung nicht bildet²⁰⁾. Die für eine Ringschlußreaktion günstigere Konstellation cis-ständiger Substituenten an einer C=C-Doppelbindung erklärt den überraschend hohen Anteil (73% d.Th.) dieses Isomeren bei dem entstehenden intermolekularen Cyclisierungsprodukt.

Diese Befunde erklären auch die Abweichungen in den Schmelzpunkten, die in der Literatur nur für reine Stereoisomere angegeben werden²⁰⁾⁴³⁾.

Die analytischen Daten der Verbindung (19), sowie die ihrer Folgeverbindungen stimmten mit den errechneten gut überein.

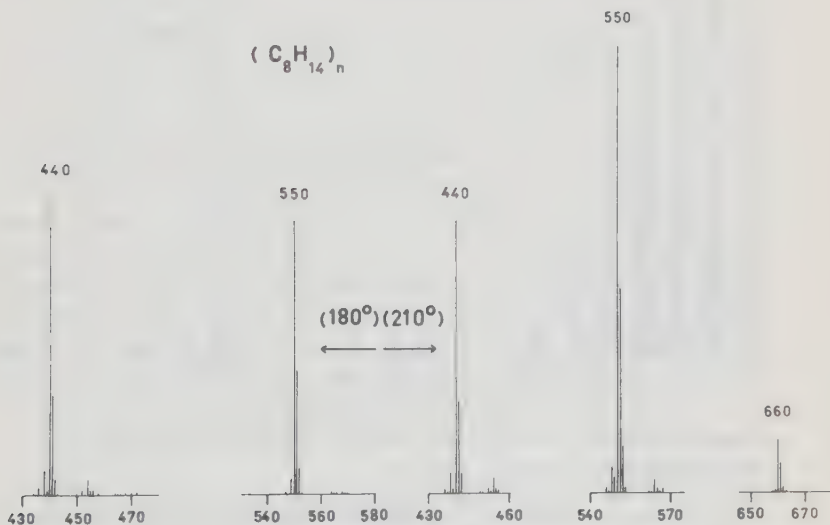
Cyclotetracos-(1.9.17)-trien (22)

Steigert man die Ölbadtemperatur, nachdem (19) weitgehend entfernt ist, so geht Verbindung (22) mit einem $K_p = 129-130^\circ\text{C}/0,05\text{mm}$ in 5,5%-iger Ausbeute über. Das nmr-Spektrum gleicht dem der Verbindung (19). Dagegen ergibt das Massenspektrum ein Molekülion mit der Massenzahl $m/e = 330$ entsprechend des cyclischen Trimeren. Bei der Hydrierung werden 3Mol Wasserstoff pro Mol zu hydrierenden Cyclotriolefins aufgenommen, und die Massenzahl wächst um 6 Einheiten. Der Schmelzpunkt vom Cyclotetracosan (23) lag bei $44-45^\circ\text{C}$ (Lit. Fp $46,5^\circ-47^\circ\text{C}$ ³⁹⁾, Lit. Fp $49-51^\circ\text{C}$ ²⁰⁾). Das Kernresonanzspektrum weist ein scharfes Singulett auf.

43) J.Dale und C.Moussebois, J. chem. Soc. C, 264 (1966)

Cyclo-do-triaconta-(1.9.17.25)-tetraen (24), Cyclotetra-
conta-(1.9.17.25.33)-pentaen (25) und Cyclo-octa-tetra-
conta-(1.9.17.25.33.41)-hexaen (26)

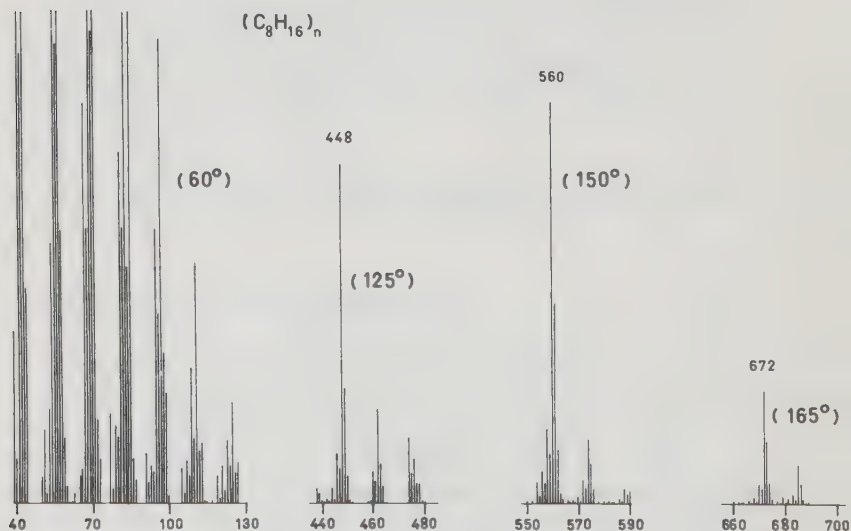
Der Destillationsrückstand wird am rotierenden Kugelrohr bei Temperaturen von 150-200°C im Hochvakuum überdestilliert. Die Verbindungen (24), (25) und (26) zersetzen sich bei diesen Temperaturen keinesfalls. Nachdem das Kernresonanzspektrum erneut die gleichen Verhältnisse wie bei den Verbindungen (19) und (22) aufweist, wurde zur Bestimmung der Ringgrößen das Massenspektrum herangezogen.



Feldionen-Massenspektrum der Kohlenwasserstoffe (24), (25), (26), Bruttozusammensetzung $(C_8H_{14})_n$

(Die eingezeichneten Temperaturen stellen verschiedene Verdampfungstemperaturen dar)

Das Feldionen-Massenspektrum, das den Vorteil besitzt, bei sehr geringen Intensitäten der Bruchstücke große Intensitäten der Molekülionen zu liefern, zeigt die Massenzahlen $m/e=440$ für (24), $m/e=550$ für (25) und $m/e=660$ für die Verbindung (26). Die gemeinsame Hydrierung lieferte nach exakter Wasserstoffaufnahme die entsprechend höheren Massenzahlen $m/e=448$, 560, 672.



Massenspektrum des Kohlenwasserstoffgemisches (27)

Bruttozusammensetzung $(C_8H_{16})_n$

(Die eingezeichneten Temperaturen stellen die einzelnen Verdampfungstemperaturen dar)

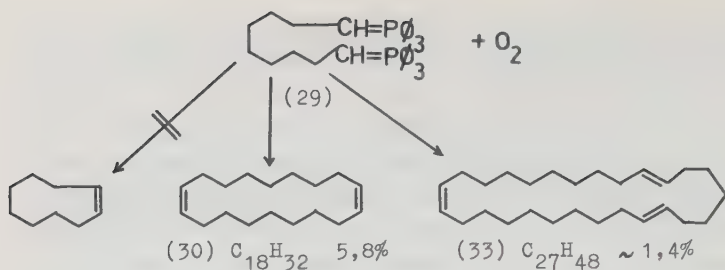
Die analytischen Daten stimmten mit den errechneten gut überein. Eine Trennung der Kohlenwasserstoffe wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

III.3.3. Autoxidation des Nonamethylen-(1.9)-bis(triphenylphosphorans) (29)

Die Oxidation des Bisylides (29) zeigt gegenüber den bisher beschriebenen Reaktionen einige Besonderheiten. Zunächst erhält man auch hier wieder durch Erhitzen von 1.9-Dibromnonan mit der entsprechenden Menge Triphenylphosphin in absolutem Dimethylformamid das Nonamethylen-(1.9)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (28) und durch Umsetzen mit dem Dimethylsulfoxylat-Anion als Base das Bisylid (29), das sich aber überraschenderweise und im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Bisphosphoranen glatt mit tiefroter Farbe in Dimethylsulfoxid auflöst. Da auch das im folgenden zu beschreibende Decamethylen-bis-(triphenylphosphoran) sehr schwer in Dimethylsulfoxid löslich ist, liegt der Schluß nahe, daß das Bisylid (29) zu übersättigten Lösungen neigt. Der experimentelle Nachweis für eine solche Eigenschaft gelang beim später zu beschreibenden cis-1.2-Diäthylcyclohexen-(4)-bis-(β -triphenylphosphoran). Das Ylid widersetzt sich hartnäckig den verschiedenen Kristallisationsversuchen, so daß zunächst angenommen wurde, es sei in Dimethylsulfoxid löslich. Sind aber nach längerem Stehen unter Kühlung einmal Kristallkeime gebildet, so fällt das Bisylid nahezu quantitativ aus, und die Lösung erstarrt zu einem dicken Kristallbrei. Beim Bisylid (29) konnte aber bislang keine Kristallisation erreicht werden.

Cyclooctadeca-(1.10)-dien (30)

Die Autoxidation geht unter Eiskühlung in 3-4 Stunden bei einer gemessenen Sauerstoffaufnahme von 60-65% vonstatten, wobei sich die Reaktionslösung aufhellt.



Nach der bereits mehrfach beschriebenen Aufarbeitung durch Extrahieren mit n-Pentan fällt das Kohlenwasserstoffgemisch in 7%-iger Ausbeute an. Cyclooctadecadien (30) läßt sich durch Hochvakuumdestillation ($\text{Kp.} = 120\text{--}122^\circ/0,3\text{mm}$) weitgehend vom Trimeren trennen. Die Verbindung erstarrt bei Raumtemperatur und zeigt einen Schmelzpunkt von $26\text{--}27^\circ\text{C}$ (Lit.Fp. $= 38,5^\circ\text{C}$ für die cis,cis-Verbindung²⁰). Alle spektroskopischen Daten des Cyclodiolefins (30) sowie der Folgeverbindungen in Form des Hydrierungspunktes Cyclooctadecan (31) und des Tetrabromcyclooctadecans (32) geben eindeutige Hinweise für die angenommene Struktur, die durch die analytischen Daten noch erhärtet wird.

Cycloheptacos-(1.10.19)-trien (33)

Mit fortschreitender Destillation steigt die Temperatur des Innenthermometers an. Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt neben dem bereits nachgewiesenen cyclischen Dimeren einen weiteren intensiven Molekularpeak bei $m/e = 372$ für die Verbindung (33). Eine Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches ließ sich mithilfe klassischer Methoden nicht erreichen. Die Hydrierung des Kohlenwasserstoffgemisches brachte im Massenspektrum die erwarteten Verhältnisse. Für das Cycloheptacosan resultierte ein

Molekularpeak von $m/e=378$.

Cyclononen als intramolekulares Cyclisierungsprodukt ließ sich nicht nachweisen.

III.3.3.1. Konzentrationseffekt bei der Autoxidation in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel

Alle bislang beschriebenen und auch die meisten folgenden Bisylide sind in Dimethylsulfoxid mäßig bis schwer löslich, während der Autoxidation gehen die Phosphinalkylene nach und nach in Lösung. Es zeigt sich nun, daß zwischen der Löslichkeit eines Phosphinalkylens und der erzielbaren Gesamtausbeute an definierten Kohlenwasserstoffen ein Zusammenhang besteht. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der meisten Bisphosphinalkylene in Dimethylsulfoxid kommt das Ruggli-Ziegler'sche Verdünnungsprinzip zum Tragen, das günstige Ausbeuteverhältnisse schafft. Wenn auch die Konzentration nicht klein genug ist, um im Bereich der mittleren Ringe nennenswerte Cyclisierungsergebnisse zu erzielen, so läßt sie zumindest die Bildung cyclischer Di- bzw. Oligomerer auf Kosten einer Polymerisationsreaktion zu. Einen indirekten Beweis für diese Überlegungen liefert die Autoxidation des Nonamethylenbis-(triphenylphosphorans). Nach J.Dale⁴⁾ sind sowohl das Cyclooctadecan als auch das Cycloocta-(1.10)-decadien in der Lage, spannungsfreie Konformationen zu bilden. Die Kohlenwasserstoffausbeute bei der Autoxidation von (30) sollte daher mindestens ebenso hoch wie bei der Oxidation der Ylide (16) und (36) sein. Aufgrund der Löslichkeit von (30) in Dimethylsulfoxid gehen die Ausbeuten aber stark zurück. Die hohe Ylidkonzentration begünstigt offensichtlich in beträchtlichem Umfang die Polymerisation. Den experimentellen Nachweis hierfür liefert die Autoxidation des bereits erwähnten cis-1.2-Diäthyl-cyclohexen-(4)-bis-(β -triphenylphosphorans). Die Oxidation der über-

sättigten Ylidlösung zeigt geringe Ausbeuten ($\sim 5\%$) an Hexahydronaphthalin, die jedoch auf 30% steigen, wenn die Kristallisation des Bisylides abgewartet wird.

Diese Aussagen sollten erneut bestätigt werden können, wenn es gelingt, das Bisylid (30), unter Umständen durch Zugabe von wenig Decamethylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid), dessen Ylid sehr schwer löslich ist, zur Kristallisation zu bringen.

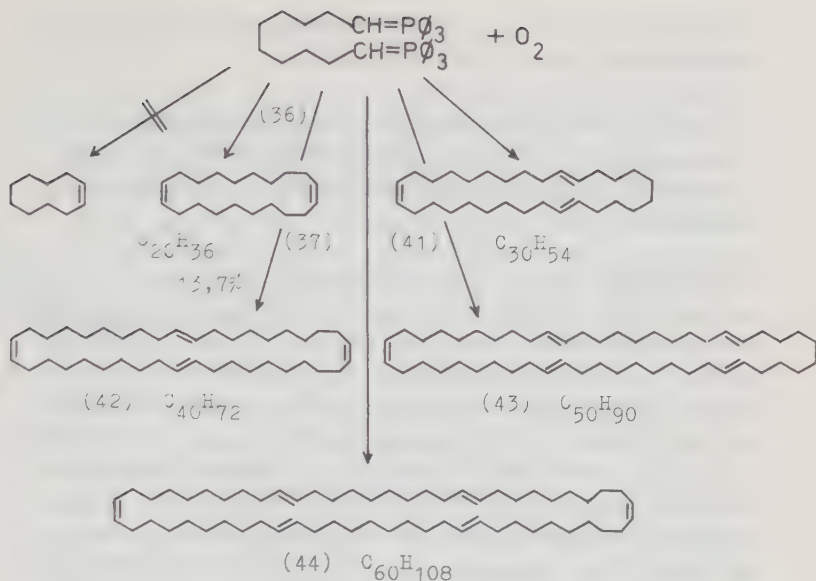
III.3.4. Autoxidation des Decamethylen-(1.10)-bis-(triphenylphosphorans) (36)

Durch Erhitzen der berechneten Menge Triphenylphosphin mit 1.10-Dibromdecan in absolutem Dimethylformamid gewinnt man das Decamethylen-(1.10)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (35). Die Oxidation des nach der Dimethylsulfid-Methode hergestellten, sehr schwer löslichen Bisphosphinalkylens (36) erfordert eine Dauer von 6 Stunden, wobei 86% an Sauerstoff aufgenommen werden. Der Niederschlag geht während der Sauerstoffzufuhr nach und nach in Lösung.

Cycloeicosa-(1.11)-dien (37)

Nach der Aufarbeitung durch Extrahieren mit n-Pentan oder auch Petroläther und Verdampfen des Lösungsmittels, destilliert man den farblosen kristallinen Rückstand im Hochvakuum und erhält in 13,7%-iger Ausbeute das Cycloeicosa-(1.11)-dien (37) vom $K_p = 123-124^\circ\text{C}/0,15\text{mm}$. Das Dien (37) kristallisiert bei Raumtemperatur sehr gut und zeigt dann einen Schmelzpunkt von $30-31^\circ\text{C}$ (Lit.Fp. = $38-39^\circ\text{C}$ für das cis,cis-Dien²⁰).

Kernresonanz- und Massenspektrum zeigen ähnliche, der höheren Molekülgröße entsprechende Verhältnisse. Die Massenzahl von $m/e = 276$ der Verbindung (37) wächst nach der Hydrierung zum Cycloeicosan (38) um vier Einheiten auf 280.



(41), (42), (43) und (44) = 16,8%

Zum Nachweis des cis,cis-Cycloeicosa-(1.11)-diens ist nach den Angaben von Dale²⁰⁾ der Silbernitratkomplex hergestellt worden, den nur die cis,cis-Verbindung nicht aber das trans-Dien bildet. Die in farblosen Nadeln aus Alkohol kristallisierende Additionsverbindung (40) mit zwei Äquivalenten Silbernitrat fällt in einer Ausbeute von 60% an und zeigt einen Schmelzpunkt von 136-137°, wobei das Silbernitrat ungeschmolzen zurückbleibt.

Nachdem im IR-Spektrum eine trans-Bande bei 970cm^{-1} erscheint, ist damit der experimentelle Nachweis für mindestens zwei Stereoisomere erbracht, ein Ergebnis, das beim Cyclohexadeca-(1.9)-dien (19) im Gaschromatogramm nachweisbar ist. Die Ausbeute der cis,cis-Verbindung (40) ist überraschend hoch, da Dale²⁰⁾ bei Isomerisierungsversuchen, die am reinen cis,cis-Dien angestellt wurden, neben 47% trans,trans-Dien und 45% cis,trans-Dien nur 7,8%

der entsprechenden cis,cis-Verbindung nach der Gleichgewichtseinstellung nachweisen konnte.

Cyclotriaconta-(1.11.21)-trien (41), Cyclotetraconta-(1.11.21.31)-tetraen (42), Cyclopentaconta-(1.11.21.31.41)-pentaen (43) und Cyclohexaconta-(1.11.21.31.41.51)-hexaen (44)

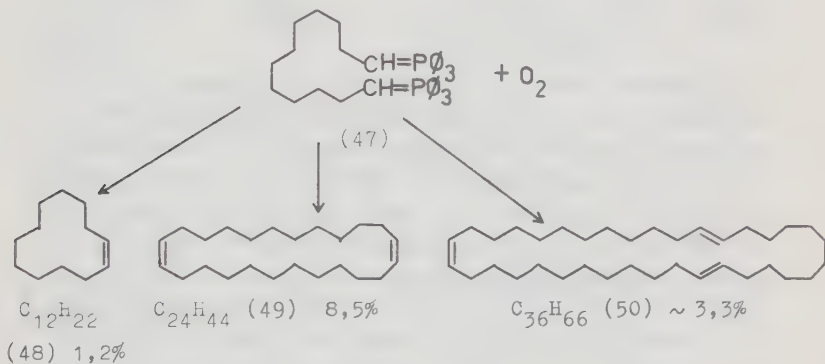
Der farblose Destillationsrückstand von (37) wird im Hochvakuum am rotierenden Kugelrohr bei Temperaturen zwischen 180 und 250°C kontinuierlich überdestilliert, wobei keinerlei Zersetzungserscheinungen beobachtbar sind. Das Kohlenwasserstoffgemisch fällt in einer Ausbeute von 16,8% an und kristallisiert zögernd bei Raumtemperatur. Nachdem sich alle spektroskopischen und analytischen Daten mit denen der Verbindung (37) weitgehend decken, lassen sich mithilfe des Massenspektrums die Ringgrößen bestimmen. Man erhält die Massenzahlen $m/e = 414$ (41), 552 (42), 690 (43) und 828 (44) für die einzelnen Oligomeren als intensive Signale. Nach der Hydrierung nehmen die Massenzahlen proportional der Zahl der vorhandenen C=C-Doppelbindungen zu. Cyclohexacontan ist nicht mehr nachweisbar, da das hydrierte Kohlenwasserstoffgemisch (45) vor der Messung aus Alkohol umkristallisiert wurde, wobei das Cyclohexacontan als schwerstlösliches Ringsystem offensichtlich im Rückstand blieb.

Auch hier muß eine Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe Gegenstand erneuter Untersuchungen bleiben.

III.3.5. Autoxidation des Dodecamethylen-(1.12)-bis-(triphenylphosphorans) (47)

Auf gleiche Weise wie schon mehrfach beschrieben, erhält man aus dem 1.12-Dibromdodecan das Dodecamethylen-(1.12)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (46), das nach der Dime-

thylsulfoxidmethode in das Bisylid überführt wurde. Das Bisylid (47) ist zwar in Dimethylsulfoxid schwer löslich, kristallisiert aber nicht, so daß es sich in Form öliger Tropfen absetzt. Nach der üblichen Arbeitsweise fällt nach der Autoxidation - Sauerstoffaufnahme 60%, Oxidationsdauer 2,5-3 Stunden - ein Kohlenwasserstoffgemisch an. Das intramolekulare Cyclisierungsprodukt Cyclododecen (48) tritt hier erstmals wieder auf und konnte im Gaschromatographen durch Vergleichssubstanz charakterisiert werden. Seine Ausbeute errechnete sich zu 1,2%.

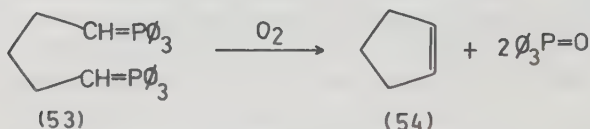


Cyclotetracos-(1.13)-dien (49)

Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde im Hochvakuum am rotierenden Kugelrohr bei $120-150^\circ$ destilliert und das kristallisierende Destillat durch mehrmaliges Umkristallisieren weitgehend von cyclischen Trimeren (50) befreit. Die analytischen und spektroskopischen Daten entsprachen der Erwartung. Der Schmelzpunkt der Verbindung (49) lag bei $55-55,5^\circ$ (Lit.Fp. = $57-58^\circ$ für das cis,cis-Dien²⁰). Der Destillationsrückstand ergab nach dem erneuten Destillieren neben noch vorhandenen Dimeren den Molekular-

peak von $m/e = 498$, der nach der Hydrierung und erneuter massenspektroskopischer Untersuchung um 6 Masseneinheiten auf 504 anstieg entsprechend des trimeren Cyclisierungsproduktes Cyclohexa-triaconta-(1.13.25)-trien (50).

III.3.6. Autoxidation des Pentamethylen-(1.5)-bis-(triphenylphosphorans) (53)

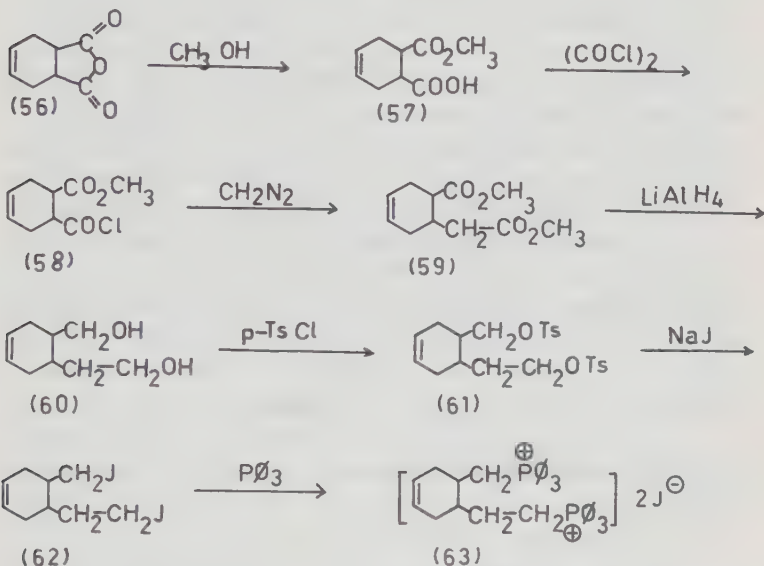


Zum Nachweis eventuell entstehender cyclischer Di- bzw. Oligomerer ist die bereits durchgeführte Autoxidation des Bisylides (53) wiederholt worden³⁴⁾³⁸⁾. Die Reaktion führte lediglich zum intramolekularen Cyclisierungsprodukt Cyclopenten (54), dessen Ausbeute orientierungshalber über das Dibromcyclopentan (55) zu 61% bestimmt wurde. Andere Reaktionsprodukte ließen sich nicht nachweisen. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung, denn das Dimerisierungsprodukt müßte ein doppelt ungesättigter 10-Ring sein, dessen enorme Ringspannung seine Bildung von vornherein erschwert. Die Bildung cyclischer Oligomerer, die spannungsmäßig möglich sein sollte, gilt aufgrund der bevorzugten Möglichkeit zum 5-Ringschluß als unwahrscheinlich, was sich in der hohen Ausbeute an Cyclopenten zu erkennen gibt.

III.4. Bicyclische Ringsysteme

III.4.1. Bicyclischer 9-Ring, 4.7.8.9.-Tetrahydroinden (65)

Herstellung des Bisphosphoniumsalzes:



Zunächst wurde über den Halbester (57)⁴⁴⁾ und das Halbestерchlorid (58) durch eine Arndt-Eistert-Synthese eine einseitige Kettenverlängerung zum Diester (59) erreicht,⁴⁵⁾

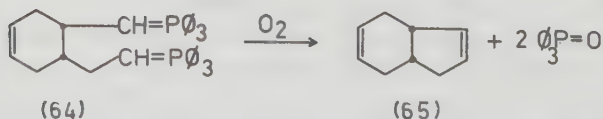
44) L.M.Rice, M.Kubin, J.Scholler u. E.E.Raid, J. Org. Chem. 16, 501 (1951)

45) F.V.Brutcher u. D.D.Rosenfeld, J. Org. Chem. 29, 3154 (1964)

und die weiteren Verbindungen durch gängige Methoden erhalten.

Das Diol (60), $K_p = 126-128^\circ\text{C}/0,02\text{mm}$, fiel in 86%-iger Ausbeute bei der Lithiumalanat-Reduktion an. Um einen möglichen Angriff an der olefinischen Doppelbindung zu verhindern, wurde (60) in 78%-iger Ausbeute zum Ditosylat (61) vom Schmelzpunkt $94-95^\circ\text{C}$ umgesetzt, das dann mit Natriumjodid in trockenem Aceton das Dijodid (62) bildet. Die Verbindung (62) erstarrt bei längerem Stehen und ist bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt haltbar. Die Ausbeute betrug, berechnet nach der isolierten Menge des Natriumsalzes der p-Toluolsulfosäure, 90%. Die Phosphoniumsalzbildung erfolgte durch Erhitzen von (62) mit Triphenylphosphin in n-Butanol. Das Lösungsmittel Dimethylformamid ist ungeeignet, da es an der Jodmethylgruppierung mithilfe von Triphenylphosphin als Base zu einer Eliminierungsreaktion kommt, die bei Verwendung von n-Butanol unterbleibt⁴⁶⁾. Das Bissalz (63) schmilzt bei $279-280^\circ$, die Analysenwerte stimmten mit den errechneten überein.

cis-4.7.8.9.-Tetrahydroinden (65)



Das Bisphosphoniumsalz (63) läßt sich nach der Dimethylsulfoxid-Methode in das dunkelrot gefärbte Bisylid (64) überführen, das man unter Eiskühlung mit molekularem

46) L.Mott, Dissert. Univ. Erlangen-Nürnberg 1966

Sauerstoff zur Reaktion bringt. Während einer Oxidationsdauer von 3-4 Stunden werden 85% Sauerstoff aufgenommen, und die Reaktionslösung färbt sich dunkelbraun. Das gebildete cis-Tetrahydroinden (65) läßt sich durch Ausschütteln mit n-Pentan und nachfolgende Destillation im Wasserstrahlvakuum als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 53% gewinnen. Eine vorherige Abtrennung von Triphenylphosphin und dessen Oxid ist nicht erforderlich. $K_p = 54^{\circ}\text{C}/14\text{mm}$ (Lit. $K_p = 50^{\circ}\text{C}/16\text{mm}$ ⁴⁷⁾ und $84-84,2^{\circ}\text{C}/66\text{mm}$ ⁴⁸⁾). Im Massenspektrum tritt der Molekularpeak bei $m/e = 120$ auf, und das Kernresonanzspektrum wies um $4,7\tau$ ein Multiplett für die olefinischen und um 8τ zentriert ein sehr breites Signal für die restlichen Ringprotonen auf.

Zur weiteren Charakterisierung hydriert man in Methanol zum cis-Hydrindan (66) bzw. setzt mit Brom zum gut kristallisierenden Tetrabrom-cis-hydrindan (67) um. Alle analytischen Daten stehen mit den errechneten in Übereinstimmung.

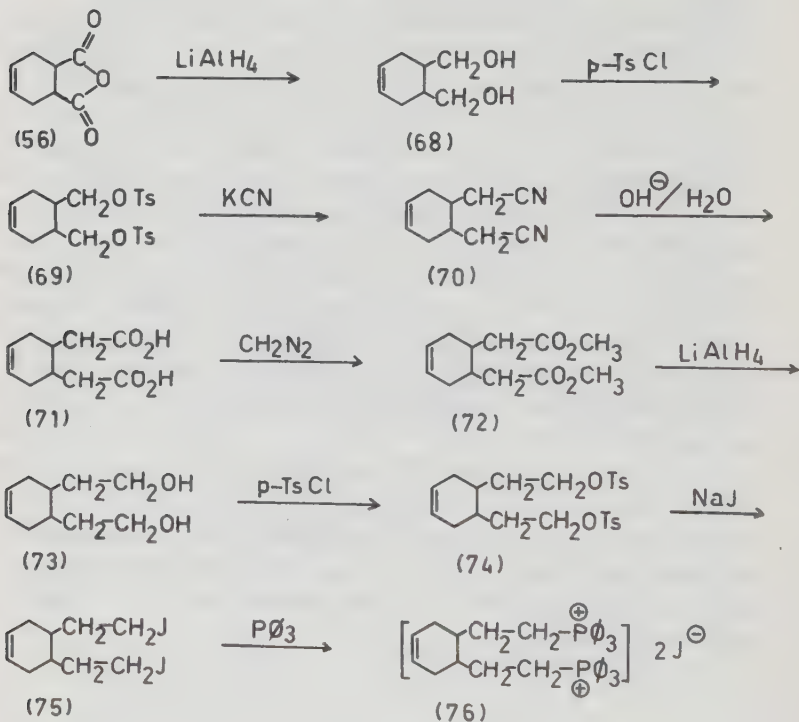
cis-Tetrahydroinden ist beim Stehen an der Luft nur wenige Tage rein haltbar. Nach und nach scheiden sich aus der Flüssigkeit polymere Substanzen ab. Die Reaktion verläuft möglicherweise über eine oxidative Dehydrierung zum aromatischen Inden, von dem bekannt ist, daß es zur Polymerisation neigt.

47) G.Sartori, V.Turba, A.Valvassori u. M.Riva,
Tetrahedron Letters 4777 (1966)

48) A.F.Plate u. N.A.Belikowa, Zh. Obschei. Khim.
30, 3945 (1960)

III.4.2. Bicyclischer 10-Ring, cis- $\Delta^2.\Delta^6$ -Hexahydronaphthalin

Gewinnung des Phosphoniumsalzes:



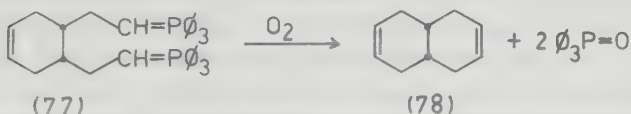
Da zur Herstellung des Diesters (72) eine doppelte Arndt-Eistert-Synthese nicht zum gewünschten Erfolg führte, ist die Kolbesche Nitrilsynthese zur Kettenverlängerung herangezogen worden.

Ausgehend vom cis-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (56) gelangt man über das Diol (68), das Ditosylat (69) und

das Dinitril (70) zur cis-Cyclohexen-diessigsäure (71)⁴⁹⁾⁵⁰⁾. Die weiteren Stufen führen über Analogvorschriften zum Ziele. Die Diessigsäure (71) wurde, um möglichst hohe Ausbeuten zu erhalten, mit Diazomethan verestert. Der bei einem Kp.= 87-88°C/0,03mm siedende Diester (72) fiel in 96%-iger Ausbeute an und ließ sich mit Lithiumalanat zum Diol (73) reduzieren. Ausbeute: 84%, Kp.= 125-127°C/0,03mm. Der Weg zum Dijodid (75) führt erneut über das Ditosylat (74), das in 83%-iger Ausbeute entsteht. Soweit die Verbindungen zu reinigen waren, stimmten die analytisch ermittelten Daten mit den berechneten überein. Das Bisphosphoniumsalz (76) schließlich entsteht durch Umsetzen mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid in einer Ausbeute von 72%. Die reine, aus Acetonitril umkristallisierbare, Verbindung schmilzt bei 237-238°C und gibt die richtigen Analysenwerte.

cis-1.4.5.8.9.10-Hexahydronaphthalin (78)

Das Bisphosphinalkylen (77) stellt man sich nach der Dimethylsulfoxid-Methode her, wobei das Bisylid zunächst als tiefrot gefärbte Lösung anfällt.



Bei der Autoxidation im gelösten Zustand wird eine Sauerstoffaufnahme von maximal 55% bei der relativ kurzen Oxidationsdauer von 2 Stunden nicht überschritten. Die Aus-

49) K.Alder u. H.A.Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 (1954)

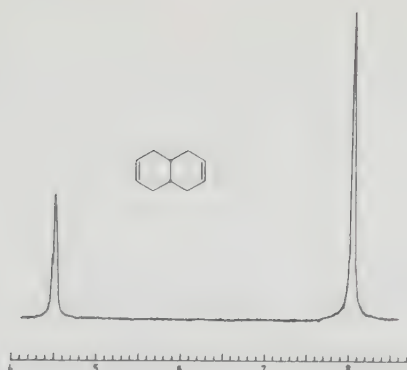
50) D.C.Ayres u. R.A.Raphael, J. chem. Soc. 1779 (1958)

beute an Hexalin (78) liegt dabei um 5-6%. Läßt man die Ylidlösung unter vorsichtiger Kühlung stehen (das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid kristallisiert bei 18-19° und kann bei zu starker Kühlung einen Niederschlag vortäuschen, der aber bei Raumtemperatur im Gegensatz zum kristallinen Ylid (77) wieder in Lösung geht), so kristallisiert das Bisphosphinalkylen nach 1-2 Stunden zunächst zögernd aus. Die Kristallisation schreitet aber dann rasch fort, so daß die Lösung zu einem orangerot gefärbten Kristallbrei erstarrt. Die Autoxidation dieser Ylidsuspension erzielt eine um 30% höhere Sauerstoffaufnahme und die Dauer der Reaktion verdoppelt sich. Das Bisylid geht unter Braunfärbung kontinuierlich in Lösung. Bei gleicher Aufarbeitung durch Extrahieren mit n-Pentan lassen sich 30% Hexalin (78) isolieren.

Zur Charakterisierung des cis-Hexahydronaphthalins, das bei 68°C/14mm als farblose, im Geruch an Oktalin erinnernde Flüssigkeit übergeht, wurde zunächst das Massenspektrum herangezogen. Das Molekülion tritt bei $m/e = 134$ auf. Weitere Signale weisen auf einen Retro-Diels-Alder-Zerfall⁴¹⁾ zu Cyclohexadien ($m/e = 80$) und dessen sukzessiver Deprotonierung zum stabilen Phenylradikalion hin.

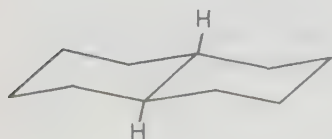
Das Kernresonanzspektrum, das in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerer Standard aufgenommen wurde, zeigt überraschenderweise nur 2 Signale. Die olefinischen Protonen geben sich durch ein äußerst schwach aufgespaltenes Triplett bei 4,52 τ zu erkennen. Alle übrigen Protonen zusammen ergeben ein scharfes Singulett bei 8,06 τ . Die Flächen der Signale verhalten sich wie 1:2,5.

Bei der Bromierung mit elementarem Brom in Chloroform bildet sich 2.3.6.7-Tetrabrom-cis-decalin (79). Das gewünschte 9.10-Dihydronaphthalin ließ sich nach Dehydrobromierung von (79) dagegen nicht nachweisen.

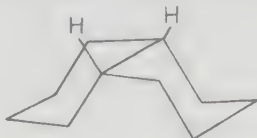


NMR-Spektrum des cis-1.4.5.8.9.10-Hexahydronaphthalins (78)

Das Fehlen einer Aufspaltung im Bereich der nichtolefinischen Protonen lässt sich durch die cis-Verknüpfung der beiden Cyclohexenringe erklären. Betrachtet man die Verhältnisse zunächst am hydrierten cis- und trans-Decalin, so erfolgt die Verknüpfung der in der Sesselform vorliegenden Cyclohexanringe beim trans-Decalin über zwei äquatoriale Bindungen (die beiden Brückenwasserstoffatome stehen axial), im Falle des cis-Decalins erfolgt sie über je eine axiale und eine äquatoriale Bindung (die beiden Brückenwasserstoffatome sind äquatorial und axial angeordnet).



trans-Decalin

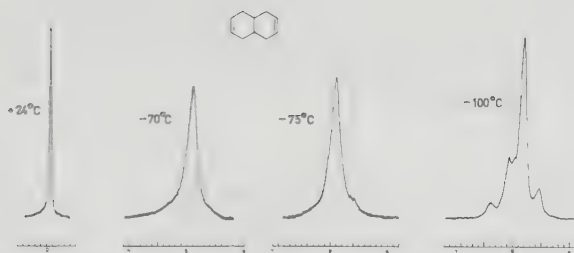


cis-Decalin

Für das trans-Decalin resultiert daraus eine starre Doppelsesselkonformation, das cis-Decalin hingegen bleibt beweglich und kann sich durch gleichzeitiges Umklappen der beiden sesselförmigen Cyclohexanringe in sein Spiegelbild verwandeln, wobei die einzelnen Brückenwasserstoffatome abwechselnd eine axiale oder äquatoriale Lage einnehmen. Kernresonanzspektroskopisch macht sich das so bemerkbar, daß die trans-Form ein breites Multipllett bei 8,75 τ zeigt. Die Aufspaltung rührt einmal von der Ungleichwertigkeit der äquatorialen und axialen Protonen und zum anderen von der Spinkopplung her. Das cis-Isomere liefert dagegen ein Singulett bei 8,56 τ mit einer Schulter bei 8,47 τ . Durch die schnellen Konformationsänderungen erscheinen bei letzterem alle Protonen als gleichwertig, und es kommt nicht mehr zu einer Aufspaltung⁵¹⁾.

Ganz ähnlich sollten die Verhältnisse beim entsprechenden cis- und trans-Hexalin liegen. Durch die spiegelsymmetrische Lage der olefinischen Doppelbindungen in 2,3- und 6,7-Stellung sind beim Hexalin (78) die beiden Ringe wieder gleichwertig geworden und in der Lage, durch gleichzeitiges Umklappen beider Ringe zwei spiegelbildlich zueinander stehende Konformere zu bilden. Zwar erscheinen die olefinischen Protonen bei den erwarteten Werten der chemischen Verschiebung, die übrigen Ringprotonen sind aber im Mittel wieder gleichwertig und zeigen keinerlei Aufspaltung mehr. Dieser Sachverhalt läßt sich nun Kernresonanzspektroskopisch prüfen, indem durch Messung bei tiefen Temperaturen die Umklappfrequenz eingefroren wird. Als Lösungsmittel wurde Schwefelkohlenstoff gewählt, der bei Temperaturen von -100°C den flüssigen Aggregatzustand behält.

51) J. Musher u. R. E. Richards, Proc. chem. Soc. 270 (1958)



NMR-Spektrum: Temperaturabhängigkeitsmessung des cis-1.4.5.8.9.10-Hexahydronaphthalins (78)
(Das Signal für die olefinischen Protonen blieb unberücksichtigt)

Mit dem Absinken der Temperatur ist eine Signalverbreiterung zu erkennen, die bei -75° zu einer schwachen Aufspaltung führt und bei -100° schon deutlich wird. Tieferen Temperaturen ließ das Solvens nicht mehr zu, doch sind die spektroskopischen Befunde ausreichend, um die stereochemischen Besonderheiten zu belegen. Die Koaleszenztemperatur wurde zu -70° ermittelt.

Den Rückstand der Vakuumdestillation von (78) befreit man von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid und destilliert im Hochvakuum. Der Kohlenwasserstoff (80) ($K_p = 142-143^\circ\text{C}/0,02\text{mm}$, Ausbeute 3,2%) fällt dabei aber nicht rein an. Durch wiederholte Fraktionierung läßt sich (80) weitgehend reinigen, wenn auch die Abtrennung Oligomerer aufgrund der geringen Menge an destillierbarer Substanz nicht gänzlich gelingt.

Das Massenspektrum weist ein dem Hexalin (78) gegenüber verdoppeltes Molekülion von $m/e = 268$ auf, und im Kernresonanzspektrum finden sich neben zwei Gruppen olefinischer Protonen um 4,5 und 4,6 τ zentriert alle übrigen Ringprotonen in einem breiten, um 8 τ zentrierten Signal wider. Schließlich deuten die Werte der C,H-Analyse, die mit den errechneten sehr gut übereinstimmen, auf die angenommene Struktur hin, so daß die Entstehung von (80) gesichert ist.

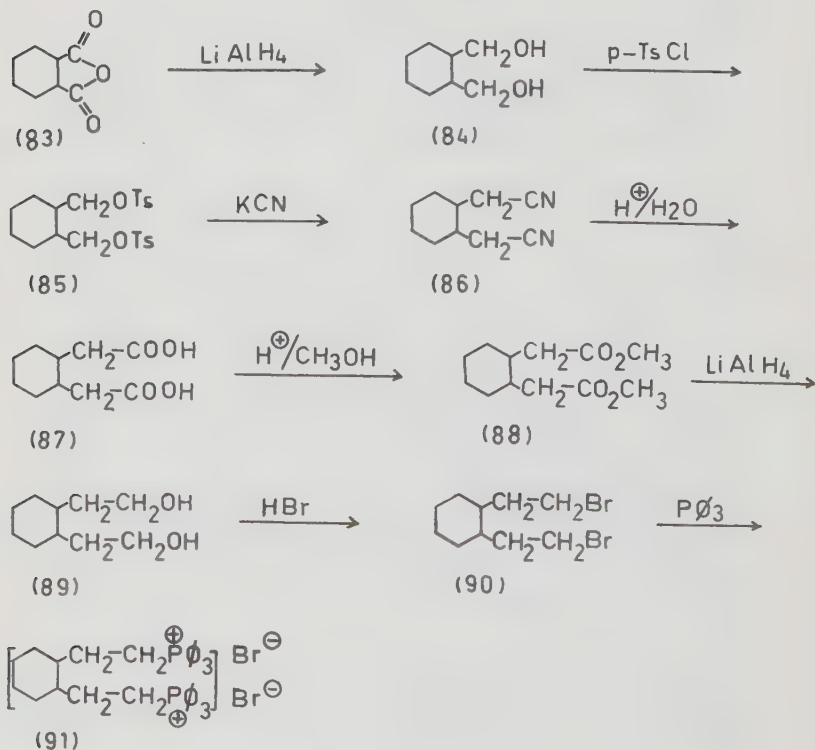
Die erneute Hochvakuumdestillation des farblosen Rückstandes von (80) am rotierenden Kugelrohr bei Temperaturen zwischen 160 und 200°C liefert eine Kohlenwasserstofffraktion, die laut Massenspektrum wie auch Verbindung (80) der Bruttozusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_{14})_n$ gehorcht, wobei n durch die auftretenden Molekülionen $m/e = 402$ (81a) und 536 (81b) zu 3 und 4 bestimmt wird. (81a) und (81b) stellen eine farblose, bei Raumtemperatur allmählich kristallisierende Substanz dar, die wegen der geringen Ausbeute ebenso wenig wie das Hydrierungsprodukt (82) auf Analysenreinheit gebracht werden konnte. Die Hydrierung und anschließende massenspektroskopische Untersuchung zeigt die gesättigten Molekülionen der Bruttozusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_{18})_n$ mit $n = 3$ bzw. 4 an.

Die bislang insbesondere unter III.3.1. gemachten Erfahrungen, daß bereits beim 6-Ringschluß wenn auch in untergeordnetem Maße Raum für eine Di- bzw. Oligomerisierung bleibt, stützen die spektroskopischen Befunde und berech-

tigen zu der Annahme, daß auch bei kondensierten Ringsystemen intermolekulare Cyclisierungen möglich sind. Aufgabe späterer Untersuchungen wird es sein, durch chromatographische Trennung und Isolierung diese Befunde zu bestätigen.

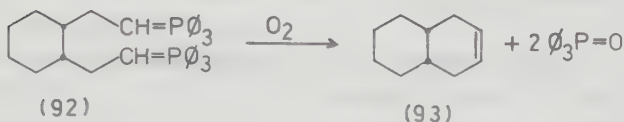
III.4.3. Bicyclischer 10-Ring, cis- Δ^2 -Oktahydronaphthalin (93)

Herstellung des Bisphosphoniumsalzes (91)



Ausgehend vom Hexahydrophthalsäureanhydrid (83) gewinnt man über das Diol (84), das Ditosylat (85) und einer Kolbeschen Nitrilsynthese zur Kettenverlängerung das Dinitril (86), dessen Verseifung und anschließende Veresterung den Diester (88) ergibt⁵²⁾. Nach bekannten Verfahren läßt sich der Diester mithilfe einer Lithiumalanat-Reduktion in das Diol (89) (Kp.= 118-119°C/0,01mm, Ausbeute 93% d.Th.) überführen, das mit Bromwasserstoffsäure glatt in das Dibromid (90) umgewandelt wird. Die Phosphoniumsalzbildung erfolgt erneut durch Erhitzen mit Triphenylphosphin in absolutem Dimethylformamid. Der Schmelzpunkt des Bissalzes (91) liegt bei 149°C. Die Analysenwerte der Verbindungen stimmen mit den rechnerisch ermittelten überein.

cis- Δ^2 -Oktahydronaphthalin (93)



Die Autoxidation des nach der Dimethylsulfoxid-Methode hergestellten in Dimethylsulfoxid mit tiefroter Farbe löslichen Bisylides (92) bringt keine neuen Gesichtspunkte. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt relativ rasch (1,5 Stunden) und beträgt 74% der Theorie.

Durch Ausschütteln der dunkelbraunen Reaktionslösung mit n-Pentan oder auch Petroläther läßt sich das Oktalin aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und geht nach dem

52) M.D.E.Ali u. L.M.Owen, J. chem. Soc. II, 2111 (1958)

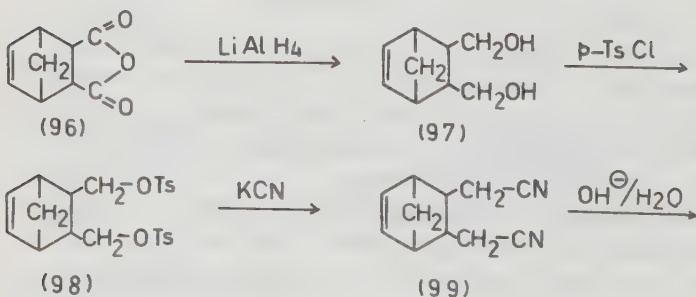
Eineingen der Lösung im wasserstrahlvakuum bei $K_p = 68^\circ\text{C}/14\text{mm}$ in einer Ausbeute von 28% als farblose Flüssigkeit über.

Der Schmelzpunkt des Dibrom-(2.3)-cis-decalins (94) als Bromierungsprodukt $F_p = 60-61^\circ\text{C}$, (Lit. $F_p = 61^\circ$ ⁵³⁾), die Kernresonanzspektren und die Analysenwerte des cyclischen Olefins (93) sowie der Dibromverbindung (94) beweisen die Struktur des Autoxidationsproduktes.

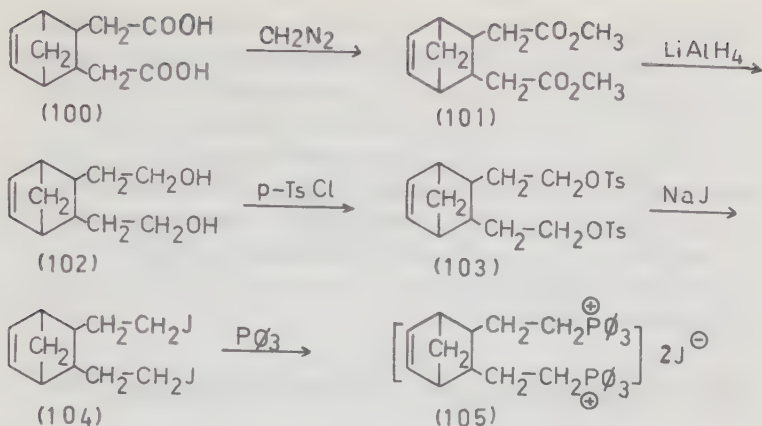
Aus dem Destillationsrückstand ließen sich nach Abtrennen von Triphenylphosphin und dessen Oxid durch wiederholte Fraktionierung 0,1g eines Kohlenwasserstoffgemisches (95) gewinnen. Die aus der Summenformel $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_n$ errechneten Werte stimmen zwar mit den analytisch ermittelten recht gut überein, doch läßt sich nach dem Massenspektrum keine genaue Zuordnung treffen, so daß die Annahme der Entstehung ähnlicher Verbindungen, wie unter III.4.2. beschrieben, nicht sicher erscheint.

III.5. Tricyclische Ringsysteme

III.5.1. Tricyclischer 11-Ring, endo-cis-Tricyclo-[6.2.1.0.^{2.7}]-undecadien-(4.9)



53) W.Hückel u. H.Waiblinger, Liebigs Ann. Chem. 666, 26 (1963)



Das Ausgangsdicarbonsäureanhydrid (96) bereitet man sich aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid durch eine Diels-Alder-Reaktion⁵⁴⁾, und die Anwendung der Kolbeschen Nitrilsynthese zur beidseitigen Kettenverlängerung führt zunächst zur Weissigsäure (100)⁵⁵⁾. Auf die Beschreibung der einzelnen Reaktionsstufen soll hier verzichtet werden, da sie sich im wesentlichen an die Methoden anlehnt, die bei vorangegangenen ähnlichen Synthesewegen zum Ziele führen. Es ist noch zu erwähnen, daß die stufenreiche Synthese elegant verkürzt werden kann, wenn Cyclopentadien mit Dicyan-(1.4)-buten-(2) in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt wird, wodurch sofort das Dinitril (99) anfällt⁵⁶⁾. Das Bisphosphoniumsalz (105) fiel trotz ungünstiger stereochemischer endo-Stellung der Substituenten in hoher Ausbeute als gut kristallisierende Verbindung an.

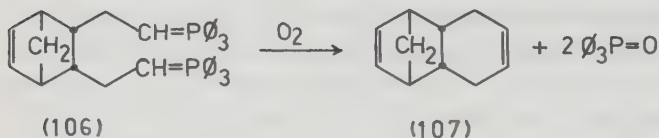
54) O.Diels u. K.Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928)

55) K.Alder u. W.Roth, Chem. Ber. 87, 161 (1954)

56) H.F.Piepenbrink, Liebigs Ann. Chem. 572, 90 (1951)

Die endo-cis-Stellung der Substituenten an den C-Atomen 2 und 3 wurde durch eine Vergleichssynthese ausgehend vom exo-cis-Bicyclo-[2.2.1.]-hept-(5)-en-dicarbonsäureanhydrid-(2.3)⁵⁷⁾ bis zur entsprechenden exo-cis-Bicyclo-[2.2.1.]-hept-(5)-en-(2.3)-diessigsäure belegt. Die Protonensignale der sauren Carboxylprotonen der endo- bzw. exo-Form sind um nahezu 2τ voneinander verschoben. Auch bei den nmr-Spektren der übrigen Verbindungen schlägt sich die verschiedene chemische Umgebung der endo- und exo-Form in der Lage der Signale nieder.

endo-cis-Tricyclo [6.2.1.0.^{2.7}]-undecadien-(4.9) (107)

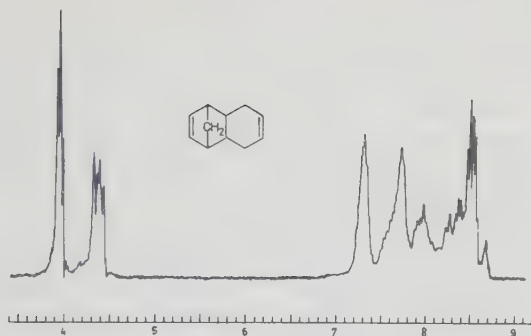


Das Bisphosphinalkylen (106) ist in Dimethylsulfoxid mäßig schwer löslich, so daß es teilweise als orange-roter Niederschlag ausfällt. Die Autoxidation (Sauerstoffaufnahme 88%) erfordert eine Oxidationsdauer von 3 Stunden, dabei geht das Bisylid unter Braunfärbung in Lösung.

Das Cyclisierungsprodukt erhält man nach Extrahieren der Reaktionslösung mit n-Pentan und nachfolgender Destillation im Wasserstrahlvakuum rein, Kp.= 77°C/14mm, Ausbeute: 31,5%. Der Siedepunkt der exo-cis-Verbindung wird mit Kp.= 78°C/11mm angegeben⁵⁸⁾.

57) K.Alder u. W.Roth, Chem. Ber. 87, 161 (1954)

58) K.Alder, J.Mönch u. H.Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 627, 47 (1959)

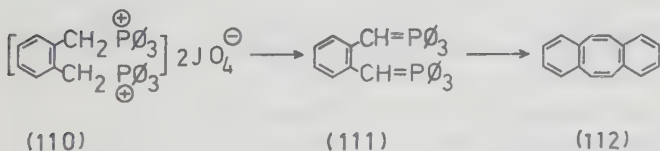


NMR-Spektrum des endo-cis-Tricyclo [6.2.1.0.^{2.7}]-undecadiens-(4.9) (107)

Die spektroskopischen und analytischen Daten von (107) und dessen Tetrabromderivat (108) beweisen die Struktur der tricyclischen Verbindung.

Der Versuch, das tricyclische Dien (107) durch UV-Be-strahlung zu einer intramolekularen Reaktion zu veranlas-sen schlug nach 5-tägiger Reaktionsdauer fehl. Höhermole-kulare Kohlenwasserstoffe ließen sich nicht nachweisen.

III.5.2. Dibenzo-(1.2,5.6)-cyclooctatetraen (112)



Die Oxidation des Bisylides (111) war von vornherein auf die Isolierung des cyclischen Dimeren ausgerichtet, denn aus der intramolekularen Cyclisierung müßte ein Cyclobutadienderivat resultieren, dessen Bildung ausgeschlossen werden kann. Weiterhin stellt nach allgemeiner Erfahrung der 5-Ringschluß offensichtlich die untere Grenze einer Cyclisierung mithilfe der Autoxidation dar. Ein Vierringschluß ließ sich auch bei günstigeren Ausgangskomponenten noch nicht nachweisen.

Zunächst gewinnt man das o-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (109) aus o-Xylylendibromid und Triphenylphosphin in Dimethylformamid⁵⁹⁾. Das sogleich kristallin anfallende Bissalz löst man in viel Wasser und tropft eine wäßrige Lösung von Natrium-meta-perjodat zu⁶⁰⁾. Aufgrund der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der beiden Bissalze (109) und (110) fällt das Bisphosphoniumperjodat als farblose, kristalline Verbindung aus. Die Bissalze mit dem Perjodatrest als Anion sind explosiv und dürfen im trockenen Zustand keinesfalls Temperaturen über 60° ausgesetzt werden.

Man bereitet sich nun unter Stickstoffschutz eine Natriumalkohollösung in Athanol und gibt das getrocknete Bissalz (110) zu. Unter Rotfärbung bildet sich das Ylid (111), dessen Weiterreaktion sich unmittelbar danach an der Entfärbung und dem Ausfallen eines Niederschlages zu erkennen gibt. Das Oxidationsmittel ist in diesem Falle das Perjodat-Anion, das zum Jodat reduziert wird⁶¹⁾.

59) C.E.Griffin, K.R.Martin u. B.E.Douglas, J. Org. Chem. 27, 1627 (1962)

60) R.Gras, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nbg. 1967

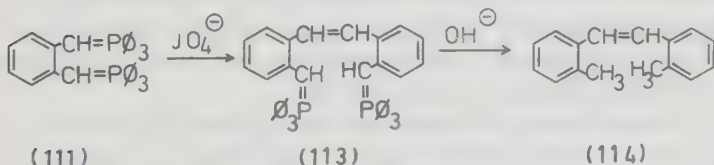
61) H.J.Bestmann, R.Armsen u. H.Wagner, Chem. Ber. 102, 2259 (1969)

Nach mehrstündigem Rühren filtriert man vom Natriumjodat und den mitausgefallenen polymeren Kohlenwasserstoffen ab. Das Filtrat befreit man völlig vom Alkohol, extrahiert aus dem Rückstand mit Petroläther die niedermolekularen Kohlenwasserstoffanteile und reinigt durch Umkristallisieren aus Methanol.

Das Massenspektrum des Kohlenwasserstoffgemisches liefert anhand eines intensiven Massenpeaks bei $m/e = 204$ Hinweise für das Vorhandensein der Verbindung (112). Die Abscheidung der gewünschten Verbindung ließ sich durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (nach Stahl) erreichen, wobei die überraschend nicht floureszierende Verbindung mithilfe von Vergleichssubstanz aufgefunden wurde. Auf diese Weise sind 25mg (112) isoliert worden, die mithilfe spektroskopischer Befunde und des Schmelz- und Mischschmelzpunktes der anderweitig hergestellten Verbindung hinreichend belegt wurden. Fp. = $105-106^{\circ}$, Misch-Fp. = $105-106,5^{\circ}\text{C}$ (Lit.Fp. = $106,8-108,1^{\circ}\text{C}$ (12)).

o.o'-Dimethylstilben (114)

Im Massenspektrum des Kohlenwasserstoffgemisches war ein weiterer intensiver Massenpeak bei 208 zu finden, der zur Vermutung Anlaß gab, daß auch Verbindung (114) entstanden war.



Durch eine intermolekulare Wittig-Reaktion der im Reaktionsverlauf gebildeten Carbonylkomponente mit dem Bisphosphenylid (111) resultiert ein neues Bisphosphinalkylen (113),

dessen Weiterreaktion aus zweierlei Gründen gehemmt ist. Das einsame Elektronenpaar der resonanzstabilisierten P=C-Doppelbindung kann infolge der Nachbarschaft der Phenylkerne delokalisiert werden, so daß die Angriffsmöglichkeit für das Oxidationsmittel vermindert ist, und es nur schwierig zur Bildung einer Carbonylfunktion kommt. Experimentell finden sich dafür Hinweise bei der Autoxidation des gleichen Effekten zugänglichen Tolan-o,o'-bis(methyltriphenylphosphorans), das auch in der Hitze außerordentlich widerstandsfähig gegenüber Sauerstoff ist¹⁰⁾. Im Gegensatz zu diesem Bisylid besteht bei dem angenommenen Bisphosphinalkylen (113) noch die Möglichkeit einer cis,trans-Isomerie. Für die trans-Verbindung, die bei der Wittig-Reaktion aus sterischen Gründen sicher bevorzugt gebildet wird, ist aber eine intramolekulare Reaktion ausgeschlossen. Die Zwischenverbindung (113) kann deshalb sowohl die Entstehung polymerer Endprodukte als auch die Bildung des Stilbenderivates (114) erklären. Wenn die Annahme einer gewissen Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Oxidationsmittel richtig ist, können Anteile des Bisylides (113) bis zur Aufarbeitung stabil bleiben und dann durch hinzutretendes Wasser hydrolysiert werden. Aufgrund der Ausführungen wird auch verständlich, daß die Verbindungen (112) und (114) nur in geringen Mengen entstehen, und die polymeren Anteile das Hauptreaktionsprodukt darstellen.

Das o,o'-Dimethylstilben ließ sich ebenfalls dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel G (nach Stahl) mit Hilfe von Vergleichssubstanz auffinden und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifizieren.

Die Autoxidation des nach der Dimethylsulfoxid-Methode aus dem Bissalz (109) hergestellten Bisylides gestaltet sich in der Aufarbeitung anders, liefert aber ähnliche Resultate.

Isolierung von o-Methylbenzaldehyd (115)

Bedient man sich bei der Herstellung des Bisphosphinalkylens (111) aus dem Bisperjodat (110) der Natriumamid-Methode³²⁾, so ließ sich o-Methylbenzaldehyd in ca. 10%iger Ausbeute isolieren. Der Aldehyd wurde über sein Dinитrophenylhydrazon identifiziert.

Die Bildung ist mit Sicherheit auf einen unerwünschten Nebeneffekt zurückzuführen. Bei der Bereitung der Phosphinalkylene nach der Natriumamid-Methode wird nach der Ylidbildung filtriert, und die Phosphinalkylene fallen frei von jeglichen Fremdsubstanzen an. Geht man demgegenüber von Phosphoniumsalz-Perjodaten aus, so setzt sofort Weiterreaktion ein, wobei sich noch alle Komponenten im Reaktionsgefäß befinden. Hat sich aber einmal eine Carbonylfunktion durch Oxidation gebildet, so muß die Verseifung der verbleibenden Ylidgruppierung sofort und damit noch im Reaktionsgefäß stattfinden, bevor eine Weiterreaktion zu polymeren Verbindungen durchgreifen kann. Da die Natriumamid-Herstellung mit einem kristallwasserhaltigen Eisensalz katalysiert wurde, und dessen Kristallwasser zur Bildung von Natriumhydroxid führt, ist die Möglichkeit einer Hydrolyse im Reaktionsgefäß gegeben. Die Isolierung der Verbindung (115) ist an sich wertlos. Immerhin läßt sich mit ihr die intermediär auftretende Aldehydstoffe erneut bestätigen, was bereits durch den Nachweis des o-Methylhydrobenzaldehyds gelang³³⁾.

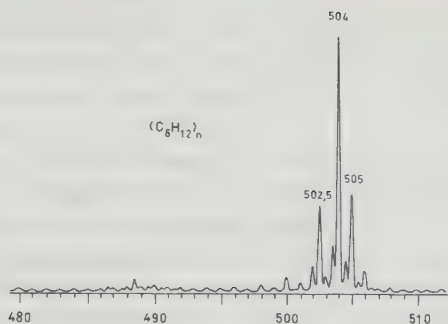
III.6. Über das Auftreten von Catena-Verbindungen

Im Anschluß an die Beschreibung der einzelnen Ring-schlußreaktionen soll noch auf einen massenspektroskopischen Befund eingegangen werden.

Die Autoxidation des Hexamethylen-(1.6)-bis(triphenylphosphorans) in Dimethylsulfoxid lieferte, wie auf den Seiten 20-25 ausführlich beschrieben, Cyclohexen als intramolekulares Reaktionsprodukt und die cyclischen Di- und Oligomeren der Summenformel $(C_6H_{10})_n$. Cyclododeca-(1.7)-dien ($n = 2$) und Cyclooctadeca-(1.7.13)-trien ($n = 3$) ließen sich destillativ abtrennen und anhand analytischer wie spektroskopischer Daten charakterisieren. Der Rückstand lieferte nach der Hochvakuumdestillation am rotierenden Kugelrohr ein Kohlenwasserstoffgemisch, dessen nmr-Spektrum die angenommene Struktur $(C_6H_{10})_n$ belegt (vgl. Seite 24). Mithilfe des Massenspektrums ließ sich n zu 4, 5 und 6 bestimmen. Die Substanz war wegen der geringen Ausbeute von ~2% nicht auf Analysenreinheit zu bringen. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Palladiumträgerkatalysator hydriert (vgl. Experimenteller Teil (11)), wobei eine Wasserstoffaufnahme von 93,5% erzielt wurde.

Die massenspektroskopische Untersuchung der farblosen Substanz ergab bei niedrigen Verdampfungstemperaturen die erwarteten Molekülpeaks der Summenformel $(C_6H_{12})_n$ mit $n = 4, 5$ und 6 . Bei höheren Verdampfungstemperaturen verschwinden die Peaks für das Tetra- bzw. Pentamere, und es wird nur noch die Masse 504 mit der Summenformel $C_{36}H_{72}$ aufgezeichnet.

Neben den Massenzahlen 504 als Molekülion, 505 als Isotopenpeak $M+1$ und 506 als Isotopenpeak $M+2$ treten, wie aus dem Ausschnitt des Spektrums ersichtlich, Massenpeaks relativ großer Intensität mit den dazwischenliegenden halben Massenzahlen auf.



Massenspektrum des Kohlenwasserstoffgemisches $(C_6H_{12})_n$ (11)
(Ausschnitt von $m/e = 480$ bis $m/e = 510$)

In der Literatur wird aber kein gesättigter Kohlenwasserstoff ähnlicher Struktur beschrieben, der zwei positive Ladungen im Molekül stabilisieren kann. Eine Ausnahme könnte in diesem Falle eine Catena-Verbindung bilden, da beide Molekülhälften nicht über chemische Bindungen miteinander verknüpft sind.



Es sollte daher jedes Ringglied für sich in der Lage sein, eine positive Ladung zu stabilisieren. Unter dieser Annahme würden also die auf dem Spektrum aufgezeichneten ganzen wie halben Massen jeweils doppelt geladene Ionen darstellen, und das wirkliche Molekulargewicht läge bei 1008 Masseneinheiten. Dabei ist nicht zu entscheiden, ob es sich im Bereich von $m/e = 504$ ausschließlich um doppelt geladene Ionen handelt. Sicherlich werden die Massenpeaks

durch das normale Hexamere Cyclohexatriacontan überlagert.

Wäre diese gesättigte carbocyclische Verbindung in der Lage, 2 Elementarladungen zu stabilisieren, so müßten im Spektrum bei $504/2e = 252$ ebenfalls halbe Massen auftreten. Dies ist aber nicht der Fall. Die Bildung derartiger Catena-Verbindungen, die rein nach einem statistischen Prinzip erfolgen würde⁶²⁾⁶³⁾, ist bei der hier dargelegten Ringschlußreaktion durch mehrere Faktoren begünstigt. Wie bei kaum einer anderen Cyclisierungsreaktion sind die Kettenenden durch die Triphenylphosphinreste ausgesprochen voluminös. Befindet sich also eine kettenförmige Molekel einmal innerhalb einer ringförmigen, so ist sie am Herausgleiten durch die sperrigen Kettenenden gehindert. Andererseits ist die unhydrierte ringförmige Molekel durch die relativ große Zahl an C=C-Doppelbindungen gespreizt, wodurch ein Durchdringen wahrscheinlicher wird.

Wenn auch die massenspektroskopischen Befunde durchaus den Schluß zulassen, daß es sich um eine Catena-Verbindung handelt, so bleiben doch noch einige Fragen offen.

Zunächst soll darauf hingewiesen werden, daß wegen der geringen Substanzmenge (250mg) sowohl das unhydrierte wie das hydrierte Kohlenwasserstoffgemisch nicht analysenrein war. Zwar ließen sich anhand anderer spektroskopischer Daten keine Verunreinigungen feststellen, auszuschließen ist diese Fehlerquelle aber nicht.

Auch das Massenspektrum selbst läßt noch Fragen offen. So läßt sich beispielsweise nicht erklären, daß bei weiterer Steigerung der Verdampfungstemperatur die ganzen Massenzahlen in ihren Intensitäten zurücktreten und schließlich verschwinden. Bei Verdampfungstemperaturen von $>280^{\circ}$

62) A.Lüttringhaus, F.Cramer, H.Prinzbach u. F.M.Henglein, Liebigs Ann. Chem. 613, 185 (1958)

63) E.Wasserman, Sci. American 207, 94 (1962)

werden nur noch die Massen $m/e = 502,5$, $503,5$ und $504,5$ aufgezeichnet, so daß bei Verdopplung die Molekülionen 1006 und 1008 im Spektrum fehlen.

Weiterhin läßt sich das einfach ionisierte Molekül mit der Masse $m/e = 1008$ nicht im Spektrum auffinden. Dies fordert die Annahme, daß in jedem Falle eine doppelte Aufladung erfolgen muß.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Anwesenheit einer Catena-Verbindung im Substanzgemisch durchaus möglich aber nicht gesichert ist. In den veröffentlichten Arbeiten über statistische Synthesen von Catena-Verbindungen⁶³⁾ sind die angeführten massenspektroskopischen Befunde nicht zu finden. Sie stellen daher den bislang besten Hinweis für das Auftreten dieser langgesuchten Verbindungen dar. Die endgültige Klärung muß daher weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

IV. Vergleichende Betrachtungen der durchgeführten Cyclisierungen

Durch die relativ große Anzahl der untersuchten Reaktionen lassen sich bereits an dieser Stelle einige allgemeingültige Faktoren herausstellen.

Maßgeblich verantwortlich für die Bildung definierter Endprodukte sind die Konzentrationsverhältnisse der betreffenden Bisylide im verwendeten Lösungsmittel Dimethylsulfoxid. Durch die Schwerlöslichkeit der meisten zur Reaktion gebrachten Bisylide bleibt die Konzentration gering. Das bereits von Ruggli-Ziegler erkannte Verdünnungsprinzip begünstigt auch bei der Autoxidation die Ringschlußreaktion auf Kosten einer Polymerisation.

Eine wesentliche Rolle für die Bildung der isolierten cyclischen Verbindungen spielt auch die Kettenlänge des Ausgangslylides. Bei einem Ausgangsphosphinalkylen, dessen intramolekulare Reaktion zu einem Ringsystem mittlerer

Größe (8-11 Kettenglieder) führen müßte, beobachtet man ein Ausweichen auf intermolekulare Reaktionen. Die Di- bzw. Oligomeren werden bevorzugt gebildet, während die mittleren Ringe kaum oder nicht mehr isoliert werden können. Ermöglicht die offenkettige Verbindung aber eine Cyclisierung zum 5- bzw. 6-Ring, so ist deren Bildung wegen der geringen Ringspannung der Endprodukte bevorzugt. Es stellt sich zudem erneut heraus, daß der 5-Ringschluß trotz spannungsmäßiger Nachteile dem 6-Ringschluß überlegen ist⁸⁾²⁷⁾. Die im Rahmen dieser Arbeit unter III.3.6. und III.4.1. beschriebenen Reaktionen beweisen anhand der höchsten Ausbeuten diesen Tatbestand. Das stellt gleichzeitig eine Erklärung für das Nichtauftreten intermolekularer Reaktionsprodukte dar. Demgegenüber ist bei Phosphinalkylenen, deren Cyclisierung zu einem 6-Ring führt, wenn auch in geringem Maße die Bildung derartiger Verbindungen möglich, wie anhand der experimentellen Befunde nachgewiesen werden konnte.

In diesem Zusammenhang muß noch erwähnt werden, daß H.Häberlein³⁴⁾ beim Versuch, aus dem Tetramethylen-(1.4)-bis-(triphenylphosphoran) Cyclobuten zu synthetisieren, Cycloocta-(1.5)-dien als erstes mithilfe der Autoxidation hergestelltes Dimerisierungsprodukt isolierte. Inwieweit bei dieser Reaktion noch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe gebildet werden, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen folgt weiterhin, daß eine Di- bzw. Oligomerisierung auch bei bicyclischen nichtaromatischen Ringsystemen zum Erfolg führen kann. Von einer Allgemeingültigkeit bei diesen Systemen kann aber noch nicht gesprochen werden, da die Zahl der untersuchten Beispiele auf wenige beschränkt blieb. Insbesondere sollten noch Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, die größere Ringsysteme als Dimerisierungsprodukte erwarten lassen. Dagegen läßt sich bereits an dieser Stelle

für aromatische Verbindungen voraussagen, daß für eine intermolekulare Reaktion wenig Raum bleibt. Der bei einem Ringschluß zu einem aromatischen System erzielbare Gewinn an Mesomerieenergie gestaltet die intramolekulare Reaktion so günstig, daß andere Reaktionsprodukte kaum zu erwarten sind, was an den hohen Ausbeuten beim Phenanthren- und Indenringschluß erkennbar ist³⁵⁾⁶¹⁾.

Bei einem Vergleich der hier dargelegten Ringschlußreaktion mit den eingangs erwähnten Synthesen, die zu ähnlichen oder gleichen Produkten führen, zeigen sich einige wertvolle Gesichtspunkte.

Ringgröße	Ringschlußreaktion nach Dale ²⁰⁾ Ausbeute in %	Metathesis- Reaktion ²¹⁾ Ausbeute in %	Autoxidation Ausbeute in %
12-Ring	7 ^{a)}	--	8,7 ^{c)}
14-Ring	57	--	--
16-Ring	23	19 ^{b)}	30,5
18-Ring	32	--	7,2
20-Ring	20	--	30,4
24-Ring	--	--	13

Während die Ausbeuten trotz verschiedenartiger Synthesewege in vergleichbaren Größenordnungen liegen, fällt die

-
- a) Die Ausbeute bezieht sich auf das primär isolierte Cycloalkin.
b) Es fehlen die Angaben über höhermolekulare Produkte.
c) Die Ausbeuten stellen die Gesamtkohlenwasserstoffausbeute dar.

mithilfe der Autoxidation erzielte Ausbeute für den 18-King deutlich heraus. Eine Erklärung dafür ist bereits durch die Löslichkeitsverhältnisse des betreffenden Bisylides gegeben worden. Die Synthese nach Dale besitzt den Vorteil, relativ hohe Ausbeuten für ein einziges Endprodukt zu liefern verbunden mit der Möglichkeit, durch Verwendung verschiedener Dibromalkane eine Variation in der Lage der Doppelbindungen zu erreichen.

Die typische Sequenz der C=C-Doppelbindungen bei höhermolekularen Reaktionsprodukten je nach Kettenlänge des eingesetzten Bisylides hat die in dieser Arbeit beschriebene Synthese mit einer kürzlich von E. Wasserman und Mitarbeitern²¹⁾ gefundenen Reaktion gemeinsam, bei der ein makrocyclisches Ringsystem mit 120 Kettengliedern nachweisbar war.

Letztere Synthese besitzt aber den Nachteil, daß von einem cyclischen Kohlenwasserstoff ausgegangen werden muß.

Für die Chemie der Phosphinalkylene aber ergibt sich eine allgemeingültige Ringschlußreaktion, mit deren Hilfe die noch bestehende Lücke im Bereich makrocyclischer Verbindungen geschlossen wird.

An dieser Stelle gilt mein Dank Herrn Dr. Geibel, Fräulein Schmidt und Herrn Günthner für die Aufnahme der NMR-, IR- und Massenspektren, sowie Frau Brotanek und Herrn Zankel für die Ausführung der C,H-Analysen.

V. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsmethoden in der Chemie der Phosphinalkylene

1.) Darstellung diquartärer Phosphoniumsalze

Die Salzbildung der hier verwendeten diquartären Phosphoniumsalze gelingt durch Umsetzen von ω,ω' -Dihalogenalcanen oder anderer primärer Dihalogenverbindungen mit Triphenylphosphin. Als Lösungsmittel dienen absolutes Dimethylformamid³⁸⁾ und n-Butanol⁴⁶⁾. Das Triphenylphosphin wird dabei in einem Überschuß von 10-20% verwendet. In den meisten Fällen erfordert die Reaktion mehrstündiges Erhitzen. Mit Ausnahme einiger weniger Bisphosphoniumsalze bleiben diese oft in Lösung, woraus sie durch Zugabe von Äther ausgefällt werden können. Häufig fallen die Bissalze dabei ölig an, kristallisieren zuweilen aber nach mehrtägigem Stehen aus. Die kristallinen Verbindungen werden in allen Fällen erhalten, wenn die Bissalze in einem gut lösenden Solvens aufgenommen und unter kräftigem Rühren und vorsichtiger Zugabe von Äther oder Essigester wieder ausgefällt werden. Zuweilen gelingt die Reinigung auch durch Umkristallisieren aus Acetonitril oder Nitromethan.

Vor der Umsetzung sind die Phosphoniumsalze im Hochvakuum über Phosphorpentoxid sorgfältig zu trocknen.

2.) Darstellung der Phosphinalkylene

Zur Gewinnung der Phosphinalkylene aus den betreffenden Phosphoniumsalzen ist häufig die Anwendung starker Basen erforderlich, die in der Lage sind, ein zum Phosphoratom α -ständiges Proton abzuspalten. Die Methoden unterscheiden sich dabei im wesentlichen nur in der Verwendung verschiedener Basen. Im einzelnen kommen lithiumorganische Verbindungen wie Butyllithium und Phenyllithium²⁸⁾, Natriumamid³²⁾, und das aus Natriumhydrid und Di-

methylsulfoxid herzustellende Dimethylsulfinat-Anion⁶⁴⁾
zur Anwendung.

Dimethylsulfoxid-Methode

Die in dieser Arbeit verwendeten Bisphosphinalkylene wurden aus Gründen der Zweckmäßigkeit fast ausschließlich nach der Dimethylsulfoxid-Methode hergestellt, weshalb lediglich diese im folgenden beschrieben werden soll.

Als Protonen-Acceptor fungiert das Dimethylsulfinat-Anion. Zu seiner Bereitung befreit man eine Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl durch Waschen mit Petroläther vom anhaftenden Kohlenwasserstoffgemisch und bringt das trockene Natriumhydrid in ein Oxidationsschlenkrohr, in dem sich ein Magnetrührstäbchen befindet. Nach Zugabe von ca. 60ml absolutem Dimethylsulfoxid erwärmt man unter Magnetrühren auf 60-80°C bis die wasserstoffentwicklung beendet ist und sich eine klare Lösung gebildet hat (30-45 Min.). Das betreffende Bisphosphoniumsalz (50-60 mMol) löst bzw. suspendiert man in 100-120ml absolutem Dimethylsulfoxid und erwärmt auf etwa 40°C. Diese Mischung gibt man unter Rühren zu der mit Eis gekühlten Base. Sofort setzt unter mehr oder weniger intensiver Rotfärbung die Ylidbildung ein. Häufig kristallisieren die Bisylide schon nach kurzer Zeit aus. Nach halbstündigem kräftigen Rühren ist die Ylidbildung beendet, und das betreffende Bisphosphinalkylen kann zur Reaktion gebracht werden.

Alle Arbeiten müssen mit Stickstoff als Schutzgas unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden.

64) E.J.Corey u.M.Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc.
84, 866 (1962)

3.) Nachweis von Triphenylphosphin⁶⁵⁾

Da bei allen Autoxidationsreaktionen Triphenylphosphin entsteht, soll ein bequemer und schneller Nachweis durch Tüpfelreaktion beschrieben werden.

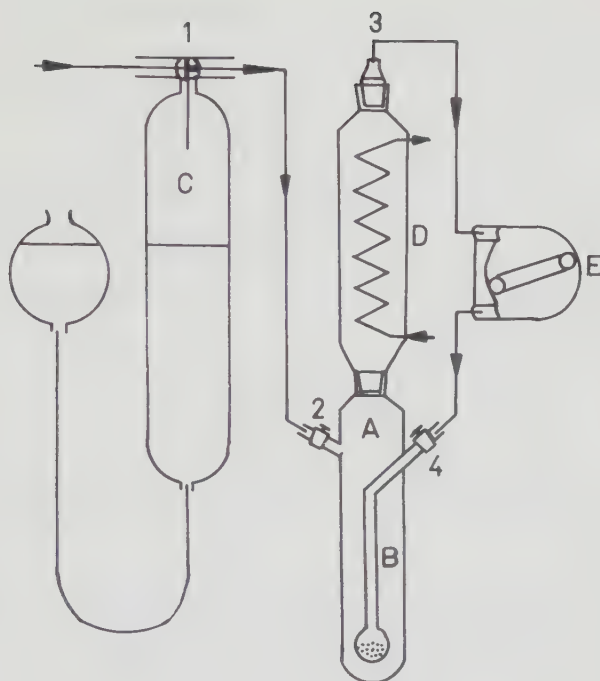
Auf ein Filterpapier bringt man eine benzolische Lösung der zu prüfenden Substanz und einige Tropfen einer 2%-igen benzolischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid und trocknet bei etwa 100°C im Trockenschrank. Enthält die Probe Triphenylphosphin, so bildet sich das p-Nitrobenzyl-triphenylphosphoniumchlorid, das nach Versetzen mit verdünnter Natronlauge das intensiv rot gefärbte Ylid freisetzt.

4.) Versuchsbeschreibung der Autoxidation⁶⁶⁾

Die nach der Dimethylsulfoxid-Methode gewonnene Ylidlösung befindet sich im Schlenkrohr A, in das ein Gaseinleitungsrohr B hineinreicht. In der Sauerstoffvorratsbürette C befindet sich über Phosphorpentoxid getrockneter Sauerstoff, als Sperrflüssigkeit dient Benzol. Die Apparatur wird nun unter Stickstoffschutz zusammengesetzt und der Rückflußkühler D bleibt zunächst mit einem Quecksilberventil verschlossen. Durch Öffnen des Dreiweghahns 1 und Hahn 2 wird der Stickstoff mit Hilfe von Sauerstoff über das Quecksilberventil aus der Apparatur verdrängt. Im Sauerstoffgegenstrom nimmt man das Quecksilberventil ab und stellt die Verbindung über die Olive 3 zur Umlaufpumpe E, und von da über Hahn 4 zum Gaseinleitungsrohr B her.

65) H.J.Bestmann u. H.Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)

66) H.J.Bestmann, Angew. Chem. 77, 857 (1965)



Apparatur zur Autoxidation

Der Sauerstoffverbrauch kann an der Eichskala der Vorratsbürette abgelesen werden, wobei die Ablesung vor und nach der Reaktion möglichst bei gleichen Temperaturen zu erfolgen hat. Die meisten dieser Reaktionen sind exotherm, und es wird mit Eiswasser gekühlt. Bei unlöslichen Yliden empfiehlt es sich mit einem Magnetrührer zu arbeiten.

V.1. Monocyclische Ringschlussreaktionen

V.1.1. Hexamethylen-(1.6)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (1)

Ansatz: 200 mMol 1.6-Dibromhexan, 520 mMol Triphenylphosphin und 200ml absol. Dimethylformamid.

Man erhitzt die Mischung in einem 1l-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler auf 120-130°, wobei das Bisphosphoniumsalz (1) in stark exothermer Reaktion fast momentan ausfällt.

Ausbeute: 135g = 88% der Theorie; Fp. = 296-299°C³⁷⁾

Analyse: $C_{42}H_{42}Br_2P_2$ (768,56)

ber.: C 65,63% H 5,50%

gef.: C 65,55% H 5,85%

V.1.2. Autoxidation des hexamethylen-(1.6)-bis-(triphenylphosphorans) (2)

Die Autoxidationen und die Aufarbeitung gleichen sich bei den einzelnen Bisphosphinalkylenen weitgehend. Aus diesem Grund wird der Versuchsablauf an dieser Stelle ausführlich beschrieben und im folgenden immer wieder auf die hier dargelegten Verhältnisse verwiesen.

Zu der aus 5,5g (15%-iger Überschuß) Natriumhydrid in 50%-iger Mineralölsuspension hergestellten Lösung des Dimethylsulfoxylat-Anions (vgl. Seite 75) gibt man unter Stickstoffschutz 38,4g (0,05 Mol) sorgfältig getrocknetes Bissalz (1). Die Reaktionsmischung befindet sich in einem Autoxidationsschlenkrohr und wird mithilfe eines Magnetrührers gerührt. Das Bissalz (1) geht unter Rotfärbung in Lösung, und kurz darauf fällt das Bisylid (2) als orangeroter Niederschlag aus. Nun wird mit Eiswasser gekühlt und aus einer Vorratsbürette über Phosphorpentoxid getrockneter Sauerstoff durchgeleitet (vgl. Seite 76/77).

Die Kühlung kann erst wenig vor Reaktionsbeginn erfolgen, da sonst das Dimethylsulfoxid auskristallisiert.

Im Verlauf von 3 Stunden werden 985ml Sauerstoff (88% der Theorie) unter Braunfärbung der Reaktionslösung aufgenommen. Das Bisylid (2) geht dabei kontinuierlich in Lösung. Man läßt 24 Stunden mit einem Quecksilberventil verschlossen stehen.

Da die Ausbeuten hier wie in einigen anderen Fällen relativ gering waren, wurden 3 derartige Ansätze oxidiert und gemeinsam aufgearbeitet, wobei insgesamt 123g (0,16 Mol) Bissalz (1) zur Reaktion gelangten.

Die braune Reaktionslösung gibt man in einen Scheidetrichter und schüttelt viermal gründlich mit ca. 80ml n-Pentan aus. Die vereinigten Pentanauszüge werden zur Beseitigung des Dimethylsulfoxids je einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren engt man die Lösung durch Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne auf ca. 5ml ein, fügt einige Milliliter Methyljodid hinzu und kocht 30 Min. am Rückfluß. Dadurch wird das mitextrahierte Triphenylphosphin in das Methyl-triphenylphosphoniumjodid überführt. Nach erneutem vorsichtigen Abdestillieren des Methyljodids läßt sich das Phosphoniumsalz mit dem vorher aufgefangenen n-Pentan quantitativ ausfällen und durch Filtrieren entfernen. Das Filtrat wird erneut durch Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne weitgehend vom n-Pentan befreit, wobei auch das mitentstandene Cyclohexen entfernt wird.

Vor der Destillation der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe trennt man noch das Triphenylphosphinoxid ab. Zu diesem Zweck gießt man die eingeengte Lösung auf eine Säule (Säulenlänge: 20-30cm, Säulendurchmesser: 1,5cm), die mit Aluminiumoxid gefüllt ist (neutral nach Woelm, Aktivitätsstufe II) und eluiert mit Cyclohexan. Die Kohlenwasserstoffe passieren die Säule schnell, während das Triphenylphosphinoxid zurückbleibt. Durch erneutes Verdampfen

des Cyclohexans resultiert schließlich ein aus mehreren Kohlenwasserstoffen bestehendes, farbloses Öl.

Sind die zu erwartenden Endprodukte im Wasserstrahlvakuum flüchtig, so ist die Abtrennung sowohl des Triphenylphosphins als auch dessen Oxid nicht erforderlich, und der betreffende Kohlenwasserstoff kann unbeschadet aus der Mischung herausdestilliert werden.

V.1.3. Cyclododeca-(1.7)-dien (4)

Das auf diesem Wege erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch wird aus einer Mikrodestillationsapparatur im Hochvakuum destilliert und anschließend noch zweimal fraktioniert. Das Dien (4) geht bei einem $K_p = 51^{\circ}/0,4\text{mm}$ konstant über. (Lit.Fp. = 0°C für die cis,cis-Verbindung²⁰). Die Ausbeute betrug 0,35g entsprechend 2,7% der Theorie bezogen auf 0,16 Mol Bissalz (1).

Der Kohlenwasserstoff (4) konnte auch durch wiederholte Destillation nicht analysenrein erhalten werden.

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 164$

nmr-Spektrum: olefin. Protonen $\tau = 4,69$ Multiplett
(CCl_4) allylische Protonen $\tau = 7,95$ Multiplett
 CH_2 -Ringprotonen $\tau = 8,65$ Multiplett

V.1.4. Cyclododecan (5)

In eine Hydrierbirne gibt man ca. 20ml von Peroxiden befreites, absolutes Dioxan und fügt eine Spatelspitze (50-100mg) 10%-iges Palladium auf Aktivkohle hinzu. Nach Verdrängen der Luft mit Wasserstoff wird die Schüttelente in Gang gebracht und solange hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr zu beobachten ist. Man vertreibt durch Spülen mit Stickstoff den Wasserstoff und gibt

215mg (0,0013 Mol) (4), gelöst in ca. 40ml Dioxan zum vorhydrierten Katalysator. Der Stickstoff wird nun durch Wasserstoff verdrängt und die Schüttelente erneut in Gang gesetzt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt rasch (30 Min.). Man filtriert vom Katalysator ab, wäscht mit etwas Benzol nach, verdampft die Lösungsmittel und erhält 210mg (96% d.Th.) Cyclododecan (5), das sich durch Umkristallisieren aus Methanol gut reinigen läßt.
Fp.= 59-60°, (Lit.Fp.= 61° 20)39)).

Wasserstoffaufnahme berechnet : 58,6ml
beobachtet: 57,0ml = 97,3% d.Th.

Analyse: $C_{12}H_{24}$ (168,32)
ber.: C 85,63% H 14,37%
gef.: C 85,44% H 14,44%

Massenspektrum: Molekularpeak bei m/e = 168
nmr-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett bei τ = 8,68

V.1.5. Cyclooctadeca-(1.7.13)-trien (6)

Der farblose Rückstand der Hochvakuumdestillation von (4) wird nach Erhöhung der Ölbadtemperatur weiterdestilliert. Nach einem geringen Vorlauf, der aus (4) und (6) besteht, gehen bei Kp.= 110-112°/0,4mm 530mg (4,1% der Theorie) an Cyclooctadecatrien (6) über. Die Ausbeute bezieht sich auf 0,16 Mol eingesetztes Bissalz (1).

Analyse: $C_{18}H_{30}$ (246,44)
ber.: C 87,73% H 12,27%
gef.: C 88,20% H 11,94%

Massenspektrum: Molekularpeak bei m/e = 246

nmr-Spektrum (CCl_4): olefin. Protonen $\tau = 4,69$ Multiplett
allyl. Protonen $\tau = 8,0$ Multiplett
 CH_2 -Ringprotonen $\tau = 8,61$ Multiplett

V.1.6. Cyclooctadecan (7)

176mg (0,715 mMol) des Triens (6) werden wie unter (5) beschrieben mit 10% Palladium auf Aktivkohle in Dioxan hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (30-45 Min.) filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit Benzol nach und verdampft die Lösungsmittel. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von $70-71^\circ\text{C}$ (Lit.Fp. = $74-75^\circ$ 20)39).

Die Ausbeute betrug 165mg = 91,7% der Theorie.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 48ml
beobachtet: 48ml

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (252,49)
ber.: C 85,63% H 14,37%
gef.: C 85,46% H 14,44%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 252$

nmr-Spektrum (CDCl_3): Singulett bei $\tau = 8,7$

V.1.7. Cyclotetracos-(1.7.13.19)-tetraen (8), Cyclo- triaconta-(1.7.13.19.25)-pentaen (9) und Cyclohexa-tria- conta-(1.7.13.19.25.31)-hexaen (10)

Der farblose Rückstand der Hochvakuumdestillation von (6) wird am rotierenden Kugelrohr bei Temperaturen zwischen 130 und 170° unter Hochvakuum destilliert. Das in einer Ausbeute von 250mg entsprechend 1,9% d.Th. erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch (8), (9) und (10) erstarrt bei Raumtemperatur zu einer farblosen Masse und war nicht auf Ana-

lysenreinheit zu bringen.

nmr-Spektrum: olefin. Protonen $\tau = 4,67$ Multiplett
(CDCl_3) allyl. Protonen $\tau = 7,98$ Multiplett
 CH_2 -Ringprotonen $\tau = 8,65$ Multiplett

Massenspektrum: Bei geringer Intensität der Bruchstücke
heben sich die Molekularpeaks bei
 $m/e = 328$, $m/e = 410$ und $m/e = 492$
deutlich hervor.

V.1.8. Cyclotetracosan, Cyclotriacontan und Cyclohexa- triacontan (11)

130mg des Kohlenwasserstoffgemisches (8), (9) und (10)
werden unter Verwendung des Palladiumträgerkatalysators
in Dioxan hydriert. Nach der Aufarbeitung resultieren
110mg (82,6% d.Th.) eines Gemisches der entsprechenden
Cycloalkane (11). Die Substanz ließ sich ebenfalls nicht
auf Analysenreinheit bringen.

Wasserstoffaufnahme nach $(\text{C}_6\text{H}_{10})_n$ berechnet : 35,8ml
beobachtet: 33,5ml
(93,5% der Theorie)

Massenspektrum: Intensive Molekularpeaks bei $m/e = 336$
für $n = 4$, $m/e = 420$ für $n = 5$ und
 $m/e = 504$ für $n = 6$.

V.1.9. Cyclohexen (3)

46,1g (0,06 Mol) Bissalz (1) werden in absolutem Benzol
mit einer ätherischen Lithiumphenyllösung zum Bisylid (2)
umgesetzt, und es wird vom Rückstand (10,5g) filtriert.
Die klare rote Ylidlösung unterwirft man der Autoxidation
(Sauerstoffaufnahme 940ml = 70% d.Th.), wobei sich ein
gelber Niederschlag absetzt, von dem nach Beendigung

der Reaktion erneut filtriert wird. Nach dem Trocknen erhält man 37,8g einer gelb gefärbten Substanz.

a) Das Filtrat wird mit Brom/Chloroform versetzt, die Lösungsmittel abgezogen und der dunkle Rückstand über eine kleine Apparatur destilliert. Man erhält 2,86g = 19,7% d.Th. an Dibromcyclohexan.

Kp. = $98-100^{\circ}/14\text{mm}$ (Lit. Kp. = $101-102^{\circ}/13\text{mm}$ ⁶⁷⁾).

b) 18,9g des angefallenen Niederschlages werden mit 20ml konz. Kalilauge übergossen, im Wasserbad erhitzt und unter Zwischenschalten einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle im Hochvakuum destilliert. Das aufgefangene Gemisch von Cyclohexen (3) und Wasser extrahiert man mit Äther und führt mit Brom in das Dibromcyclohexan über. Ausbeute 1,74g = 24% d.Th.

c) Aus dem Rückstand der ersten Filtration erhält man nach zweimaligem Umfällen aus Methylenchlorid/Essigester 9g Bissalz (1) vom Schmelz- und Mischschmelzpunkt $298-299^{\circ}$. Abzüglich dieses zurückgewonnenen Bissalzes errechnet sich die Gesamtausbeute zu 54,2% der Theorie.

Die Ausbeute an Cyclohexen nach der Dimethylsulfoxid-Methode lag, über Dibromcyclohexan bestimmt, unter 10%.

V.1.10. α -Hydroxycyclohexyl-triphenylphosphoniumchlorid (14)

18,9g des von der Autoxidation herrührenden Niederschlages werden mit 200-250ml einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Ätherlösung übergossen, bei 0° 2 Stunden gerührt, abfiltriert und mit wenig kaltem Äther gewaschen. Es fallen 1,6g der Verbindung (14) an, die noch etwas Lithiumbromid enthalten. Die Substanz läßt sich aus allen gängigen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren, ist mäßig löslich in Chloroform und gut in Alkoholen. Durch Er-

67) Eijkman, Chem. Zentralblatt II, 2146 (1909)

wärmen in Dioxan oder Tetrahydrofuran wird (14) weitgehend vom Lithiumbromid befreit. Fp. = 256-258°C, Ausbeute 16,6% d.Th. Auf den massenspektroskopischen Zerfall ist bereits ausführlich eingegangen worden.

Das Filtrat der Umsetzung (14) versetzt man nach Abziehen des Äthers mit wenig Wasser und extrahiert mit Benzol. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan resultiert reines Triphenylphosphinoxid vom Schmelz- und Mischschmelzpunkt 155-156°C.

V.2.1. Oktamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (15)

Ansatz: 0,1 Mol 1.8-Dibromoctan, 0,22 Mol Triphenylphosphin und 250ml absol. Dimethylformamid.

Man erhitzt die Mischung 8-10 Stunden zum Rückfluß und fällt nach dem Erkalten das Bissalz (15) mit Äther aus. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus Methylenchlorid/Äther.

Ausbeute 65g = 81,6% d.Th., Fp. = 281-282°C (Lit.Fp. = 281-283° 38)).

Analyse:	$C_{44}H_{46}Br_2P_2$	(796,62)
ber.:	C 66,34%	H 5,87%
gef.:	C 66,17%	H 6,14%

V.2.2. Autoxidation des Oktamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphorans) (16)

Aus 6,6g Natriumhydrid in 50%-iger Mineralölsuspension stellt man sich das Dimethylsulfinat-Anion her und setzt mit 47,6g (0,06 Mol) Bissalz (15) zum Bisylid um. Das Bisylid (16) fällt als gelboranger Niederschlag aus der roten Lösung aus. Unter Eiskühlung wird autoxydiert. Sauerstoffaufnahme 1020ml (76% d.Th.), Oxidationsdauer

4 Stunden. Die Reaktionslösung färbt sich unter Abscheidung zäher Massen dunkel, wird einen Tag sich selbst überlassen und anschließend erschöpfend mit n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Auszüge wäscht man zweimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat.

V.2.3. Cycloocten (17)

Nach dem vorsichtigen Verdampfen des n-Pentans über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert man den Rückstand ohne vorherige Abtrennung von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid im Hochvakuum, wobei die Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das Cycloocten (17) kondensiert zusammen mit restlichem n-Pentan in der Vorlage und wird gaschromatographisch durch Vergleichssubstanz identifiziert.

Gaschromatogramm: Säule : 6m 5% DAPS/G-W
Temperatur : 100°
Trärgas : Helium
Säulendruck: 5 at.
Ausbeute : 2,3% Cycloocten bezogen
auf 0,18 Mol eingesetztes Bissalz (15).

V.2.4. Dibromcyclooctan (18)

Die gesamte Lösung von Cycloocten in n-Pentan wird in der Kälte solange mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis keine Entfärbung mehr zu beobachten ist. Man verdampft die Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Wasserstrahlvakuum. $k_p = 88-91^{\circ}/0,15\text{mm}$, (Lit. $k_p = 123-124^{\circ}/5\text{mm}^{42}$). Ausbeute: 0,89g = 80,9% d.Th.

Analyse: $C_8H_{14}Br_2$ (270,02)
 ber.: C 35,58% H 5,22%
 gef.: C 35,62% H 5,28%

V.2.5. Cyclohexadeca-(1.9)-dien (19)

Aus dem Destillationsrückstand von (17) trennt man durch halbstündiges Kochen mit Methyljodid das Triphenylphosphin ab und entfernt Triphenylphosphinoxid durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe II) (vgl. Seite 78/79). Das gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch wird nach Verdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Das Cycloolefin geht bei einem $K_p = 88-89^{\circ}/0,05\text{mm}$ (Lit.Fp. = $18,5^{\circ}\text{C}$ für die cis,cis-Verbindung²⁰⁾) über und erstarrt auch bei Eiskühlung nicht. Ausbeute: 2,77g = 14% d.Th. bezogen auf 0,18 Mol eingesetztes Bissalz (15).

Analyse: $C_{16}H_{28}$ (220,39)
 ber.: C 87,19% H 12,80%
 gef.: C 87,14% H 12,54%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 220$

nmr-Spektrum: olefin. Protonen $\tau = 4,67$ Multiplett
 (CCl_4) allyl. Protonen $\tau = 8,0$ breites Duplett
 CH_2 -Ringprotonen $\tau = 8,7$ Singulett

IR-Spektrum (Film): trans-Schwingung bei $\nu = 970\text{cm}^{-1}$

Gaschromatogramm: Säule : 6m 5% DAGS/G-W

Temperatur: 165°C

Trägergas : Helium

Säulendruck: 5at

Es lassen sich zwei stereoisomere Formen erkennen.

V.2.6. Cyclohexadeca-(1.9)-dien x 2 AgNO₃ (19a)

105mg Cyclohexadecadien (19), gelöst in 5ml n-Propanol, versetzt man mit 2ml wässriger 30%-iger Silbernitratlösung und kühlt mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem n-Propanol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 195mg = 73% d.Th. Fp. = 142-143°C unter Zurücklassen unschmelzbaren Silbernitrats.

Analyse: C₁₆H₂₈Ag₂N₂O₆ (560,14)
ber.: C 34,31% H 5,04%
gef.: C 34,44% H 5,21%

Silber aus dem Rückstand bestimmt:

ber.: Ag 38,51%
gef.: Ag 38,25%

IR-Spektrum (Nujol): Die trans-Bande bei $\nu = 970\text{cm}^{-1}$ fehlt.

V.2.7. Cyclohexadecan (20)

540mg (2,45mMol) Diolefin (19) werden in etwa 60ml Di-oxan gelöst und mit 10% Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 30 Min. weitgehend beendet. Man filtriert vom Katalysator ab, wäscht mit Benzol nach und verdampft die Lösungsmittel im Vakuum. Rückstand 538mg = 98% der Theorie, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Alkohol 60,5-61°C (Lit.Fp. = 62-63°C 20)39).

Wasserstoffaufnahme berechnet : 110ml

beobachtet: 109ml (99,1% d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{32}$ (224,42)
ber.: C 85,63% H 14,37%
gef.: C 85,40% H 14,13%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 224$
nmr-Spektrum ($CDCl_3$): Singulett bei $\tau = 8,73$

V.2.8. Tetrabrom-(1.2.9.10)-cyclohexadecan (21)

Zu 0,46g (20), gelöst in 50ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff gibt man bei 0° unter Rühren solange eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Bromfarbe bestehen bleibt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 1,12g (98,7% d.Th.) des Tetrabromides (21) als farblose Kristalle. Fp. = $158^\circ C$ nach Umkristallisieren aus Petroläther.

Analyse: $C_{16}H_{28}Br_4$ (540,03)
ber.: C 35,58% H 5,22%
gef.: C 35,82% H 5,29%

V.2.9. Cyclotetracos-(1.9.17)-trien (22)

Der schwach gelb gefärbte Destillationsrückstand von (19) wird nach Steigerung der Ölbadtemperatur im Hochvakuum destilliert. Unter kontinuierlichem Temperaturanstieg gehen (19) und (22) zunächst gemeinsam über. Die folgende, unter konstanter Temperatur destillierende Fraktion ist weitgehend einheitlich. Durch erneute zweimalige Fraktionierung erhält man die Verbindung (22), die bei Raumtemperatur eine halbfeste, kristalline Masse darstellt, frei von anderen Cycloolefinen.

Kp. = $129-130^\circ / 0,05mm$, Ausbeute 1,03g = 5,2% d.Th. bezogen auf 0,18 Mol Bissalz (15).

Analyse: $C_{24}H_{42}$ (330,6)
ber.: C 87,19% H 12,81%
gef.: C 87,20% H 12,45%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 330$

nmr-Spektrum: olefin. Protonen $\tau = 4,67$ Multiplett
($CDCl_3$) allyl. Protonen $\tau = 8,0$ breites Duplett
 CH_2 -Ringprotonen $\tau = 8,72$ Singulett

V.2.10. Cyclotetracosan (23)

0,17g Trien (22) werden mit 10% Palladium auf Aktivkohle als Katalysator in absol. Dioxan hydriert, abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel hinterbleiben 0,16g = 93% d.Th. Aus Athanol umkristallisiert zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von $Fp. = 45-46^\circ$ (Lit. $Fp. = 49-51^\circ$ 20)39).

Wasserstoffaufnahme berechnet : 34,4ml

beobachtet: 34,0ml (98,8% d.Th.)

Analyse: $C_{24}H_{48}$ (336,64)
ber.: C 85,63% H 14,37%
gef.: C 85,95% H 14,31%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 336$

nmr-Spektrum ($CDCl_3$): $\tau = 8,75$ Singulett

V.2.11. Cycloodo-triaconta-(1.9.17.25)-tetraen (24), Cyclo-tetraconta-(1.9.17.25.33)-pentaen (25) und Cycloocta-tetraconta-(1.9.17.25.33.41)-hexaen (26)

Der gelb gefärbte Rückstand der Vakuumdestillation von (22) wird am rotierenden Kugelrohr bei Temperaturen zwischen 150 und 200° im Hochvakuum destilliert. Das Destillat kristallisiert bei Raumtemperatur aus und läßt

sich schwierig durch Umkristallisieren reinigen. Am besten eignet sich noch eine Mischung aus Äthanol und n-Propanol. Ausbeute: 2,24g = 11,3% d.Th. bezogen auf 0,18 Mol Bis-salz (15).

Analyse: $(C_8H_{14})_n$ $n = 4,5,6$ $(110,2)_n$
ber.: C 87,19% H 12,81%
gef.: C 87,15% H 13,13%

Feldionen-Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e =$
440 für (24), 550 für (25),
660 für (26). Bruchstücke
sind praktisch nicht vorhanden.

V.2.12. Cyclodo-triacontan, Cyclotetracontan und Cyclo-octatetracontan (27)

192mg des Kohlenwasserstoffgemisches (24), (25) und (26) werden wie schon mehrfach beschrieben in Dioxan mit 10% Palladium auf Aktivkohle hydriert.

Ausbeute: 182mg = 93,3% der Theorie.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 39ml

beobachtet: 37ml (94,9% d.Th.)

Analyse: $(C_8H_{16})_n$ $n = 4,5,6$ $(112,22)_n$
ber.: C 85,63% H 14,37%
gef.: C 85,63% H 14,21%

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 448$ ($n=4$),
560 ($n=5$) und 672 ($n=6$)

nmr-Spektrum ($CDCl_3$): $\tau = 8,75$ Singulett

V.3.1. Nonamethylen-(1.9)-bis-(triphenylphosphonium-bromid (28)

Ansatz: 100 mMol 1.9-Dibromnonan, 220 mMol Triphenylphosphin und 250ml absol. Dimethylformamid.

Man erhitzt über Nacht zum Rückfluß, fällt nach dem Erkalten das Bissalz (28) mit Äther aus, das durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Äther kristallin gewonnen werden kann.

Ausbeute: 67g = 83% der Theorie, Fp. = 227-228°C.

Analyse:	$C_{45}H_{48}Br_2P_2$	(810,65)
ber.:	C 66,67%	H 5,97%
gef.:	C 66,71%	H 5,94%

V.3.2. Autoxidation des Nonamethylen-(1.9)-bis-(triphenylphosphorans) (29)

Aus 44,5g (0,055 Mol) Bissalz (28) stellt man sich nach der Dimethylsulfoxid-Methode das Bisylid (29) her, das sich mit tiefroter Farbe in Dimethylsulfoxid löst. Die Autoxidation beansprucht eine Dauer von 4 Stunden, während der 715ml Sauerstoff aufgenommen werden (58% d.Th.). Die Aufarbeitung erfolgt durch Ausschütteln mit n-Pentan (vgl. Seite 78/79). Da keine leichtflüchtigen Endprodukte entstehen, erzielt man mit Petroläther den gleichen Effekt. Die Abtrennung von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid führt schließlich wieder zu einem Kohlenwasserstoffgemisch.

V.3.3. Cyclooctadeca-(1.10)-dien (30)

Das Kohlenwasserstoffgemisch wird aus einer kleinen Apparatur im Hochvakuum destilliert. Kp. = 120-122°C/0,3mm, Ausbeute: 935mg = 5,8% bezogen auf 0,13 Mol Bissalz (28).

Um eine weitgehende Isolierung von höhermolekularen Anteilen zu erreichen, destilliert man nur etwa die Hälfte über, auch wenn die Destillationstemperatur constant bleibt, und kristallisiert die bei Raumtemperatur gut kristallisierende Masse zusätzlich aus Methanol um. Am Schmelzpunkt der hydrierten Verbindung (31) ist zu erkennen, daß eine völlige Trennung auch damit nicht gelingt. Fp. = 26-27°C (Lit.Fp. = 38,5° für die cis,cis-Verbindung²⁰⁾).

Analyse:	C ₁₈ H ₃₂	(248,46)
ber.:	C 87,01%	H 12,99%
gef.:	C 87,19%	H 13,27%

Massenspektrum: Molekularpeak bei m/e = 248

IR-Spektrum (KBr): trans-Schwingung bei $\nu = 955\text{cm}^{-1}$

nmr-Spektrum: olefin. Protonen: $\tau = 4,62$ Multiplett

(CDCl₃) allyl. Protonen: $\tau = 7,95$ breites Duplett

CH₂-Ringprotonen: $\tau = 8,72$ Singulett

V.3.4. Cyclooctadecan (31)

250mg (1 mMol) Dien (30), gelöst in 60ml Dioxan, werden mit 10% Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Nach der Aufarbeitung (vgl. (5)) erhält man 236mg = 92,9% der Theorie an Cycloalkan (31). Die Reaktion ist nach 30 Min. beendet.

Fp. = 69-70°C (Lit.Fp. = 74-75°C²⁰⁾³⁹⁾

Wasserstoffaufnahme berechnet : 22,6ml

beobachtet: 22,0ml (97% d.Th.)

Analyse:	C ₁₈ H ₃₆	(252,49)
ber.:	C 85,63%	H 14,37%
gef.:	C 86,00%	H 14,59%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 252$

nmr-Spektrum (CCl_4): $\tau = 8,72$ Singulett

V.3.5. Tetrabrom-(1.2.10.11)-cyclooctadecan (32)

Zu 0,20g Cycloolefin (30), gelöst in 20ml absol. Tetrachlorkohlenstoff, tropft man in der Kälte unter Rühren eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bis zur bleibenden Bromfarbe zu. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft, und es hinterbleibt eine kristalline Substanz, die man aus Petroläther umkristallisiert.

Fp. = $159-160^\circ$ (farblose Nadeln), Ausbeute 0,38g = 84,6% der Theorie.

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_4$ (568,1)

ber.: C 38,05% H 5,67%

gef.: C 38,60% H 5,64%

V.3.6. Cyclooctadeca-(1.10)-dien und Cycloheptacos-(1.10.19)-trien (33)

Führt man die Hochvakuumdestillation von (30) zu Ende, so geht unter Ansteigen der Temperatur des Innenthermometers eine weitere Fraktion über. Exakte Ausbeuteangaben für das cyclische Trimere (33) können nicht gemacht werden, da eine destillative Trennung nicht möglich ist.

Analyse: $(\text{C}_9\text{H}_{16})_n$ $n = 2,3$ (124,23)_n

ber.: C 87,01% H 12,99%

gef.: C 87,15% H 12,85%

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 248$ für (30)

$m/e = 372$ für (33)

V.3.7. Cyclooctadecan (31) und Cycloheptacosan (34)

145mg des Kohlenwasserstoffgemisches werden, wie schon wiederholt beschrieben, in Dioxan hydriert. Als Katalysator verwendet man einen Palladiumträgerkatalysator. Die Wasserstoffaufnahme kommt nach einer Stunde zum Stillstand.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 26,2ml

beobachtet: 24,0ml (91,4% d.Th.)

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 252$ für (31)
und 378 für (34)

Auf die C,H-Analyse wurde verzichtet.

V.4.1. Decamethylen-(1.10)-bis-(triphenylphosphonium-bromid) (35)

Ansatz: 100 mMol 1.10-Dibromdecan, 220 mMol Triphenylphosphin und 250ml absol. Dimethylformamid.

Man erhitzt die Mischung über Nacht zum Rückfluß, kühlt ab und fällt das entstandene Bissalz (35) als Öl aus.

Nach längerem Stehen kristallisiert die Verbindung und wird zur Reinigung aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Ausbeute: 64,5g = 78,4% d.Th. Fp. = 238-238,5°C, (Lit.Fp. = 240-242° 38)).

Analyse: $C_{46}H_{50}Br_2P_2$ (824,68)

ber.: C 67,00% H 6,11%

gef.: C 66,73% H 6,02%

V.4.2. Autoxidation des Decamethylen-(1.10)-bis-(triphenylphosphorans) (36)

Das nach der Dimethylsulfoxid-Methode aus 49,5g (0,06 Mol) Bissalz (35) bereitete Bisylid (36) fällt als schwerlös-

licher orangeroter Niederschlag aus. Die Reaktion mit Sauerstoff wird unter Eiskühlung vorgenommen. Oxidationsdauer 6 Stunden, Sauerstoffaufnahme 1140ml = 85% d.Th. Die Reaktionslösung hellt sich auf, und es scheiden sich zähe Massen ab, die teilweise Kohlenwasserstoff enthalten.

V.4.3. Cycloeicosa-(1.11)-dien (37)

Die aus 4 Ansätzen zu insgesamt 0,18 Mol Bissalz (35) resultierende Reaktionslösung schüttelt man mit n-Pentan oder Petroläther gründlich aus und trennt Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid (vgl. Seite 79) ab. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel erhält man einen farblosen Kristallbrei, der im Hochvakuum destilliert, 3,4g = 13,7% d.Th. der dimeren Verbindung vom Kp. = 123-124°C/0,15mm liefert. Zur Abtrennung höhermolekularer Verbindungen wird erneut im Hochvakuum fraktioniert und schließlich noch aus Alkohol umkristallisiert. Fp. = 30-31°, (Lit.Fp. = 38-39° für die cis,cis-Verbindung²⁰), das entsprechende trans,trans-Dien stellt eine Flüssigkeit dar⁴³).

Analyse:	$C_{20}H_{36}$	(276,51)
ber.:	C 86,87%	H 13,13%
gef.:	C 86,89%	H 13,18%

Massenspektrum: Molekularpeak bei m/e = 276

IR-Spektrum (Film): trans-Schwingung bei $\nu = 970\text{cm}^{-1}$

nmr-Spektrum: olefin. Protonen: $\tau = 4,7$ Multiplett

(CCl_4) allyl. Protonen: $\tau = 8,0$ breites Duplett

CH_2 -Ringprotonen: $\tau = 8,73$ Singulett

V.4.4. Cycloeicosan (38)

1,02g Cyclodiolefin (37), gelöst in 60ml absol. Dioxan, werden unter Verwendung des Palladiumträgerkatalysators

hydriert. Nach 30-45 Min. kommt die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand, und die Aufarbeitung liefert 0,99g des Cycloalkans (38) als farblose Kristalle.

Fp. = 57°C (Lit.Fp. = 60,5-61°C²⁰⁾³⁹⁾). Die Depression im Schmelzpunkt ist auch hier auf geringe Anteile höhermolekularer Produkte zurückzuführen, die sich auf destillativem Wege nicht quantitativ abtrennen lassen.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 166ml

beobachtet: 165ml (99,4% d.Th.)

Analyse: $C_{20}H_{40}$ (280,54)

ber.: C 85,63% H 14,37%

gef.: C 85,36% H 14,27%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 280$

nmr-Spektrum ($CDCl_3$): $\tau = 8,7$ Singulett

V.4.5. Tetrabrom-(1.2.11.12)-cycloeicosan (39)

Zu 0,55g Dien (37), gelöst in 40ml absol. Tetrachlorkohlenstoff, tropft man unter Rühren bei 0° bis zur bleibenden Bromfarbe eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther um.

Ausbeute: 1,1g = 92,6% d.Th., Fp. = 129°C.

Analyse: $C_{20}H_{36}Br_4$ (596,15)

ber.: C 40,29% H 6,08%

gef.: C 40,38% H 6,14%

V.4.6. Cycloeicosa-(1.11)-dien x 2 $AgNO_3$ (40)

Man löst 0,20g Dien (37) in 10ml n-Propanol und gibt 2ml einer 30%-igen, wässrigen Silbernitratlösung hinzu. Augen-

blicklich scheidet sich der Silbernitratkomplex in farblosen Nadeln ab. Danach wird abfiltriert, mit wenig kaltem Propanol nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die erneut in farblosen Nadeln auskristallisierende Verbindung (40) schmilzt bei $135-136^{\circ}$ unter Zurücklassen unschmelzbaren Silbernitrats.

Ausbeute: 0,63g = 59,6% d.Th.

Analyse: $C_{20}H_{36}Ag_2N_2O_6$ (616,25)
ber.: C 39,00% H 5,89%
gef.: C 39,16% H 6,08%

Silber aus dem Rückstand bestimmt: ber.: 35,00%
gef.: 34,28%

IR-Spektrum (Nujol): Die trans-Schwingung bei 970cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden.

V.4.7. Cyclotriaconta-(1.11.21)-trien (41), Cyclotetraconta-(1.11.21.31)-tetraen (42), Cyclopentaconta-(1.11.21.31.41)-pentaen (43) und Cyclohexaconta-(1.11.21.31.41.51)-hexaen (44)

Der farblose Destillationsrückstand von (37) wird am rotierenden Kugelrohr im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 180 und 250°C überdestilliert. Das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch kristallisiert zögernd bei Raumtemperatur aus.

Ausbeute: 4,14g = 16,7% bezogen auf 0,18 Mol eingesetztes Bissalz (35).

Analyse: $(C_{10}H_{18})_n$, $n = 3,4,5,6$ (138,25)_n
ber.: C 86,87% H 13,13%
gef.: C 86,78% H 12,95%

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 414$ für (41)
552 für (42), 690 für (43) und 828
für die Verbindung (44).

Das Massenspektrum wurde bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, damit die hochmolekularen Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Die Intensität der Bruchstücke ist deutlich geringer.

nmr-Spektrum: olefin. Protonen: $\tau = 4,8$ Multiplett
(CCl_4) allyl. Protonen: $\tau = 8,03$ breites Duplett
 CH_2 -Ringprotonen: $\tau = 8,74$ Singulett

V.4.8. Cyclotriacontan, Cyclotetracontan, Cyclopentacontan, Cyclohexacontan (45)

0,51g des Kohlenwasserstoffgemisches (41), (42), (43) und (44), gelöst in 60ml absol. Dioxan, wird mithilfe eines Palladiumträgerkatalysators hydriert. Nach etwa einer Stunde ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Beim Aufarbeiten (vgl. Seite 80) gewinnt man 0,49g (45) (95% d.Th.) als farblose, kristalline Masse. Das Kohlenwasserstoffgemisch läßt sich aus Alkohol umkristallisieren, wobei aber ein beträchtlicher Rückstand, hauptsächlich aus den höhermolekularen Anteilen bestehend, zurückbleibt.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 82,9ml
beobachtet: 81,0ml (97,7%)

Analyse: $(\text{C}_{10}\text{H}_{20})_n$, $n = 3,4,5,6$ $(140,27)_n$
ber.: C 85,63% H 14,37%
gef.: C 85,70% H 14,28%

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 420, 560$ und 700. Der zu erwartende Molekülpeak bei 840 ist durch das Umkristallisieren der Substanz im Rückstand geblieben.

nmr-Spektrum (CDCl_3): $\tau = 8,75$ Singulett

V.5.1. Dodecamethylen-(1.12)-bis-(triphenylphosphonium-bromid) (46)

Ansatz: 150 mMol 1.12-Dibromdodecan, 330 mMol Triphenylphosphin und 300ml absol. Dimethylformamid. Man erhitzt die Mischung 16 Stunden zum Rückfluß, läßt erkalten und fällt das Bissalz (46) mit Äther aus. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus Methylenchlorid/Äther. Ausbeute: 123g = 94,7% d.Th., Fp. = 95-99°C.

Analyse:	$\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{P}_2$	(852,65)
ber.:	C 67,61%	H 6,38%
gef.:	C 67,18%	H 6,78%

V.5.2. Autoxidation des Dodecamethylen-(1.12)-bis-(triphenylphosphorans) (47)

39,2g (0,046 Mol) Bissalz (46) werden nach der Dimethylsulfoxid-Methode in das Bisylid (47) überführt, das sich in Form eines intensiv rot gefärbten Öles aus der Lösung absetzt. Unter Eiskühlung leitet man Sauerstoff durch. Oxidationsdauer: 2,5-3 Stunden, Sauerstoffaufnahme: 610ml = 58% d. Th. Endfarbe der Lösung dunkelbraun.

V.5.3. Cyclododecen (48)

Die Aufarbeitung erfolgt erneut durch Ausschütteln mit n-Pentan und Abtrennung aller Nebenprodukte (vgl. Seite 78/79). Das schließlich resultierende Kohlenwasserstoffgemisch destilliert man im Hochvakuum und kühlt die Vorlage mit Aceton/Trockeneis. Das Cycloolefin (48) kondensiert zusammen mit restlichem n-Pentan in der Vorlage und wurde mithilfe von Vergleichssubstanz im Gaschroma-

tographen identifiziert.

Gaschromatogramm: Säule : 5% SE 30 Chrom.W, 5m
Temperatur : 150°
Trägergas : Helium
Säulendruck: 5at.

Ausbeute: 0,24g = 1,2% bezogen auf 0,12 Mol Bissalz.

Aus dem Gaschromatogramm ist die Anwesenheit sowohl des cis- als auch des trans-Cyclododecens ersichtlich. Wegen der geringen Menge ließ sich (48) nicht auf Analysenreinheit bringen.

V.5.4. Cyclotetracos-(1.13)-dien (49)

Der Destillationsrückstand von (48) wird aus einer kleinen Apparatur erneut destilliert. Die im Hochvakuum übergehende Fraktion bei $K_p = 140-150^\circ/0,1\text{mm}$ fraktioniert man noch zweimal und kristallisiert anschließend aus Methanol um. Dadurch wird eine weitgehende Trennung des Dimeren von oligomeren Produkten erreicht. Ausbeute: 1,7g = 8,5% bezogen auf 0,12 Mol Bissalz (46). $F_p = 54-55^\circ\text{C}$ (Lit. $F_p = 57-58^\circ\text{C}$ für das cis,cis-Dien²⁰⁾).

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}$ (332,61)
ber.: C 86,67% H 13,33%
gef.: C 86,49% H 13,24%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 332$

IR-Spektrum(KBr): trans-Schwingung bei $\nu = 968\text{cm}^{-1}$

nmr-Spektrum: olefin. Protonen: $\tau = 4,66$ Multipllett

(CDCl_3) allyl. Protonen: $\tau = 8,03$ breites Duplett

CH_2 -Ringprotonen: $\tau = 8,76$ Singulett

Die Hydrierung wurde der Einfachheit halber gemeinsam mit der im folgenden zu beschreibenden trimeren Verbindung vorgenommen.

V.5.5. Cyclohexa-triaconta-(1,13,25)-trien (50)

Die von $K_p = 150^\circ/0,1\text{mm}$ mit steigenden Temperaturen überdestillierende Substanz (vgl. (49)) besteht aus den Kohlenwasserstoffen (49) und (50). Eine destillative Trennung ist nicht möglich.

Ausbeute: $0,66\text{g} = 3,3\%$ bezogen auf $0,12\text{ Mol Bissalz (46)}$.

Analyse:	$(\text{C}_{12}\text{H}_{22})_n$, $n = 2,3$	$(166,3)_n$
ber.:	C 86,67%	H 13,33%
gef.:	C 86,36%	H 13,62%

Feldionen-Massenspektrum: Molekülpeaks bei $m/e = 332$
für (49) und 498 für (50)

V.5.6. Cyclotetracosan und Cyclohexa-triacontan (51)

456mg Kohlenwasserstoffgemisch (49) und (50), gelöst in 70ml absol. Dioxan, werden unter Verwendung eines Palladiumträgerkatalysators hydriert (vgl. Seite 80). Aus der Aufarbeitung resultieren $432\text{mg} = 94,5\%$ d.Th.

Wasserstoffaufnahme berechnet : $60,8\text{ml}$

beobachtet: $58,0\text{ml}$ ($95,4\%$ d.Th.)

Die Aufnahme erfolgt innerhalb von 45 Min.

Analyse:	$(\text{C}_{12}\text{H}_{24})_n$, $n = 2,3$	$(168,32)_n$
ber.:	C 85,63%	H 14,37%
gef.:	C 85,93%	H 14,68%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 336$ und 504
nmr-Spektrum (CDCl_3): $\tau = 8,75$ Singulett

V.6.1. Pentamethylen-(1.5)-bis-(triphenylphosphonium-bromid) (52)

Ansatz: 200 mMol 1.5-Dibrompentan, 520 mMol Triphenylphosphin und 250ml absol. Dimethylformamid.

Man erhitzt die Mischung 4 Stunden zum Rückfluß und fällt in der Kälte das Bissalz aus. (52) fällt sofort kristallin an. Ausbeute 127g = 84% d.Th. $F_p. = 255-256^{\circ}$ ³⁷⁾.

V.6.2. Autoxidation des Pentamethylen-(1.5)-bis-(triphenylphosphorans) (53)

41,5g (0,055 Mol) Bissalz (52) werden nach der Dimethylsulfoxid-Methode in das Bisylid (53) umgewandelt, das aus der Lösung als orangeroter Körper ausfällt. Unter Eiskühlung leitet man Sauerstoff durch die Lösung, wobei sich der Niederschlag nach und nach unter Braunfärbung auflöst.

Oxidationsdauer 2-3 Stunden, Sauerstoffaufnahme: 80%.

V.6.3. Dibromcyclopentan (55)

Die Reaktionslösung wird gründlich mit n-Pentan ausgeschüttelt, die vereinigten Pentanauszüge mit Wasser gewaschen und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren destilliert man die gesamte Lösung von Cyclopenten in n-Pentan unter Normaldruck über und kühlt die Vorlage mit flüssigem Stickstoff. In die noch kalte Lösung tropft man eine Mischung von Brom und Chloroform, bis eine bleibende Bromfarbe zu beobachten ist, verdampft die gesamten Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Wasserstrahlvakuum.

$K_p. = 68-69^{\circ}/13\text{mm}$ (Lit. $K_p. = 105-105,5^{\circ}/45\text{mm}$ ⁶⁸⁾).

68) J. Wislicenus u. C. Gartner, Liebigs Ann. Chem.

275, 332 (1893)

Ausbeute: 7,75g = 61,8% der Theorie.

Analyse:	$C_5H_8Br_2$	(227,94)
ber.:	C 26,35%	H 3,53%
gef.:	C 26,39%	H 3,49%

VI. Bicyclische Ringsysteme

VI.1. Bicyclischer 9-King, 4.7.8.9-Tetrahydroinden

VI.1.1. cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäuremonomethylester (57)

Man erhitzt äquimolekulare Mengen von cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid (56) mit Methanol im geschlossenen Gefäß 15 Min. lang auf 110-130°C. Das Reaktionsprodukt wird in Sodalösung aufgelöst und der Halbester (57) mit verd. Salzsäure ausgefällt. Nach dem Extrahieren mit Benzol und Konzentrieren der Lösung erhält man (57) durch erneutes Ausfällen mit Alkohol oder Aceton. Die Verbindung läßt sich durch Umkristallisieren aus Petroläther/Ather 1:1 reinigen.

Fp. = 82-83°⁴⁴⁾; Ausbeute: 89,1% der Theorie.

VI.1.2. Halbesterchlorid der cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure (58)

Zu einer Lösung von 65,0g (0,35 Mol) Halbester (57) in 470ml absol. Benzol fügt man langsam 46,8ml (0,55 Mol) Oxalylchlorid. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schütteln über mehrere Stunden. Schließlich wird im Wasserbad noch 30 Min. zum Rückfluß erhitzt, das Benzol abgezogen und der Rückstand vakuumdestilliert. Kp. = 110°/5mm⁴⁵⁾; Ausbeute: 65,6g = 91,3% der Theorie.

VI.1.3. cis- Δ^4 -Tetrahydro-homophthalsäuredimethylester (58)

Man tropft 29g (0,14 Mol) Halbesterchlorid (58) in 50ml absol. Äther zu einer kalten, gerührten Lösung von 1 Mol Diazomethan in 500ml Äther und rührt die Reaktionsmischung über Nacht weiter. Nach dem Entfernen des Äthers gibt man 500ml absol. Methanol hinzu und erhitzt zum Rückfluß. Über 2 Stunden werden nun insgesamt 2g frisch gefälltes Silberoxid in kleinen Portionen hinzugefügt und weitere 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion gibt man Aktivkohle dazu und filtriert in der Hitze ab. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Kp. = $135^{\circ}/10\text{mm}^{45)}$; Ausbeute: 21g = 69% der Theorie.

VI.1.4. cis-1-Hydroxymethyl-2-(β -hydroxyäthyl)-cyclohexen-(4) (60)

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter befindet sich eine Suspension von 18g (0,47 Mol) Lithiumalanat in 600ml absol. Äther. Nachdem 78g (0,36 Mol) Diester (59) zugetropft sind, kocht man noch 3 Stunden am Rückfluß und kühlt danach mit Eis auf 0° ab. Die Reaktionsmischung wird unter vorsichtigem Zutropfen von 25ml Wasser zersetzt. Anschließend löst man die Hydroxyde mit 200ml 30%-iger Schwefelsäure. Im Scheidetrichter trennt man die Ätherphase ab und extrahiert die wäßrige Phase erschöpfend mit Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit wenig Sodalösung und danach mit Wasser neutral gewaschen, über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels vakuumdestilliert. Kp. = $126-128^{\circ}/0,02\text{mm}$; Ausbeute: 49g = 86% d. Th.

Analyse:	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	(156,23)
ber.:	C 69,19%	H 10,32%
gef.:	C 68,69%	H 10,22%

VI.1.5. Ditosylat des cis-1-Hydroxymethyl-2-(β -hydroxy-
äthyl)-cyclohexen-(4) (61)

Man löst 117,0g (0,61 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 300ml trockenem Pyridin und tropft unter Eis/Kochsalzkühlung und starkem Rühren 43,0g (0,27 Mol) Diol (60) in 50ml trockenem Pyridin zu. Es wird weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und auf fein zerstoßenes Eis gegossen. Man säuert mit 25%-iger Schwefelsäure an und saugt ab. Durch Umkristallisieren aus Methanol lassen sich 99,8g = 78% der Theorie an Ditosylat (61) vom Schmelzpunkt 94-95° gewinnen.

Analyse:	$C_{23}H_{28}O_6S_2$	(464,6)
ber.:	C 59,46%	H 6,07%
gef.:	C 59,86%	H 6,30%

VI.1.6. cis-1-Jodmethyl-2-(β -jodäthyl)-cyclohexen-(4) (62)

10g (0,022 Mol) Ditosylat (61) werden in 80ml absol. Aceton, das 12g (0,08 Mol) Natriumjodid enthält, gelöst. Noch in der Kälte beginnt das Natriumsalz der p-Toluolsulfosäure auszufallen. Man erhitzt die gerührte Lösung 3 Stunden zum Rückfluß, läßt erkalten und filtriert vom Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit warmem Aceton wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Äther aufgenommen. Man wäscht mit wenig Thiosulfatlösung, dann mehrmals mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers wird das nach längerem Stehen erstarrende Öl gleich weiterverarbeitet. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie bezogen auf das angefallene Natriumsalz der p-Toluolsulfosäure.

VI.1.7. cis-1-Methyl-2-äthyl-cyclohexen-(4)-bis-(triphenylphosphoniumjodid) (63)

Ansatz: 91g (0,24 Mol) Dijodid (62), 157g (0,6 Mol)

Triphenylphosphin und 350ml n-Butanol.

Die Mischung wird 48 Stunden am Rückfluß gekocht, erkalten lassen und das Bissalz (63) mit Äther als Öl ausgefällt. Nach zweitägigem Stehen wird die Verbindung kristallin. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach und fällt zur Reinigung aus Methylenchlorid/Essigester um.

Ausbeute: 131g = 59% d. Th.; Fp. = 279-280°C.

Analyse: $C_{45}H_{44}J_2P_2$ (900,61)

ber.: C 60,02% H 4,93%

gef.: C 60,27% H 5,28%

VI.1.8. cis-(4.7.8.9)-Tetrahydroinden (65)

Aus 54g (0,06 Mol) Bissalz (63), gelöst in 120ml Dimethylsulfoxid, wird nach der Dimethylsulfoxid-Methode das Bisylid (64) bereitet und Sauerstoff durchgeleitet. Unter Eiskühlung färbt sich das anfangs tiefrot gefärbte, lösliche Bisylid braun. Oxidationsdauer: 3-4 Stunden, Sauerstoffaufnahme: 1150ml (85% d.Th.). Man läßt verschlossen über Nacht stehen und extrahiert erschöpfend mit n-Pentan. Nach dem Einengen der Lösung trennt man lediglich Triphenylphosphin durch Kochen mit Methyljodid ab und destilliert den Rückstand im Wasserstrahlvakuum. Kp. = 54°C/14mm, (Lit.Kp. = 50°C/16mm⁴⁷); 84-84,2°C/66mm⁴⁸). Ausbeute: 7,6g = 53% bezogen auf insgesamt 0,12 Mol eingesetztes Bissalz (63).

Analyse: C_9H_{12} (120,2)

ber.: C 89,93% H 10,07%

gef.: C 89,98% H 9,85%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 120$

nmr-Spektrum: $\tau = 4,27$ Multiplett (olefin. Protonen)
(CCl_4) $\tau = 7,2-9$ breites Signal für alle übrigen Ringprotonen.

VI.1.9. cis-Hydrindan (66)

1,20g Tetrahydroinden (65) in 60ml absol. Methanol werden unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Dauer der Wasserstoffaufnahme 1 Stunde. Man filtriert vom Katalysator, verdampft unter Normaldruck das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Wasserstrahlvakuum.

Kp. = $52-53^\circ\text{C}/14\text{mm}$, (Lit.Kp. = $54^\circ/17\text{mm}$ ⁶⁹⁾)

Ausbeute: 1,13g = 91,1% der Theorie.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 448ml

beobachtet: 435ml (97,1% d.Th.)

Analyse:	C_9H_{16}	(124,23)
ber.:	C 87,02%	H 12,98%
gef.:	C 86,79%	H 12,92%

VI.1.10. 1.2.5.6-Tetrabrom-cis-hydrindan (67)

Zu einer Lösung von 0,83g Tetrahydroinden (65) in 50ml absol. Chloroform tropft man unter Eiskühlung und Rühren bis zur bleibenden Bromfarbe eine Lösung von Brom in Chloroform. Nach beendeter Addition vertreibt man das Lösungsmittel im Vakuum und gewinnt die reine Verbindung durch Umkristallisieren aus Petroläther als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $150,5-151^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 2,70g = 89% der Theorie.

69) W.Hückel u. H.Friedrich, Liebigs Ann. Chem. 451, 156 (1927)

Analyse: $C_9H_{12}Br_4$ (439,84)
ber.: C 24,57% H 2,75%
gef.: C 24,88% H 2,74%

VI.2. Bicyclischer 10-Ring, Hexahydronaphthalin

VI.2.1. cis-1,2-(Dihydroxymethyl)-cyclohexen-(4) (68)

Ansatz: 2l-Dreihalskolben mit Rührer und Extraktionsapparat, 22,8g (0,6 Mol) Lithiumalanat in 800ml absol. Äther, 60,8g (0,4 Mol) cis-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (56).

Im Verlauf von 2,5 Stunden wird (56) dem Äther zugeführt und weitere 4-6 Stunden gerückfließt. Man kühlt auf 0° , zersetzt vorsichtig mit 30ml Wasser und löst die Hydroxide mit 290ml 30%-iger Schwefelsäure. Man trennt die Ätherlösung ab und extrahiert die wäßrige Phase viermal mit je 80ml Äther. Nach dem Waschen der vereinigten Auszüge mit wenig gesättigter Sodalösung wird mit Wasser neutral gewaschen und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Kp. = $110-112^{\circ}/0,03\text{mm}^{49)}$; Ausbeute: 44,5g = 78,4% d.Th.

VI.2.2. Ditosylat des cis-1.2-(Dihydroxymethyl)-cyclohexen-(4) (69)

Man löst unter Eis/Kochsalzkühlung 140g (0,73 Mol) p-Tosylchlorid in 200ml trockenem Pyridin und läßt unter starkem Rühren 40g (0,26 Mol) Diol (68) in 40ml Pyridin langsam zutropfen. Es wird bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur weitergerührt, auf fein zerstoßenes Eis gegossen und bis zur sauren Reaktion 25%-ige Schwefelsäure zugefügt. Nach dem Abfiltrieren des erstarrten Ditosylates (69) und Waschen mit Wasser ergibt sich durch Umkristallisie-

ren aus Methanol eine Ausbeute von 80,7g entsprechend 69% der Theorie. Fp. = 95-96° 49).

VI.2.3. cis-1.2-Biscyanomethyl-cyclohexen-(4) (70)

70g (0,16 Mol) Ditosylat (69), 32,5g (0,5 Mol) Kaliumcyanid, 450ml Alkohol und 45ml Wasser werden 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, danach die Hauptmenge des Alkohols unter Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand mit 1l Wasser verdünnt. Man schüttelt die Lösung viermal mit je 100ml Äther aus und trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge über Nacht mit Natriumsulfat. Danach filtriert man, verdampft den Äther und erhält ein braunes Öl, aus dem bei längerem Stehen das Dinitril in Form derber Kristalle ausfällt. Für die folgende Hydrolyse erübrigt sich eine Reinigung. Die Rohausbeute beträgt etwa 79%.

VI.2.4. cis- Δ^4 -Cyclohexen-1.2-diessigsäure (71)

10,0g (0,06 Mol) Dinitril (70) erhitzt man mit 70ml 33%-iger Kalilauge, bis die Mischung kein Ammoniak mehr freisetzt. Die abgekühlte Lösung extrahiert man mit 50ml Äther und fällt aus der wässrigen Phase die Disäure (71) mit 30ml conc. Salzsäure aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von 156-157°; Ausbeute: 9,1g = 85% d.Th.

Für die Veresterung mit Diazomethan erübrigt sich auch eine Reinigung von (71).

VI.2.5. cis- Δ^4 -Cyclohexen-1.2-diessigsäuredimethylester (72)

27,8g der Disäure (71) in 200ml Methanol/Wasser 10:1 versetzt man unter Eiskühlung langsam mit einer ebenfalls gekühlten Diazomethanlösung, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Reaktionslösung bleibt

über Nacht stehen. Anderntags entfernt man das Lösungsmittel, gibt Wasser hinzu und extrahiert den Diester (72) mit Äther. Nach Verdampfen des Äthers liefert die Hochvakuumdestillation 30,5g entsprechend 96,3% der Theorie an Diester. Kp.= 87-88°C/0,03mm.

Analyse: $C_{12}H_{18}O_4$ (226,27)
ber.: C 63,70% H 8,01%
gef.: C 64,10% H 8,06%

VI.2.6. cis-1.2-Bis-(β-hydroxyäthyl)-cyclohexen-(4) (73)

Ansatz: 1l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler. 7,5g (0,2 Mol) Lithiumalanat in 350ml absol. Äther, 29,0g (0,13 Mol) Diester (72) in 50ml absol. Äther.

Nach beendetem Zutropfen des Diesters (72) erhitzt man weitere 4 Stunden zum Rückfluß, zersetzt die auf 0° gekühlte Mischung vorsichtig mit 10ml Wasser und löst die ausgefallenen Hydroxyde mit 120ml 30%-iger Schwefelsäure. Die Ätherphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase viermal mit je 80ml Äther ausgeschüttelt und nach dem Waschen mit wenig Sodalösung und dann mit Wasser über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Hochvakuumdestillation des nach Abziehen des Äthers erhaltenen Rückstandes ergibt 18,5g = 84% der Theorie an Diol (73). Kp.= 125-127°C/0,03mm.

Analyse: $C_{10}H_{18}O_2$ (170,25)
ber.: C 70,54% H 10,65%
gef.: C 70,16% H 10,71%

VI.2.7. Ditosylat des cis-1.2-Bis-(β-hydroxyäthyl)-cyclohex-(4)-ens (74)

Ansatz: 0,5l-Dreihalskolben, Rührer und Tropftrichter.

40,0g (0,21 Mol) p-Tosylchlorid in 100ml trockenem Pyridin und 15,5g (0,091 Mol) Diol (73) in 50ml trockenem Pyridin.

Unter guter Eis/Kochsalzkühlung und kräftigem Rühren tropft man (73) langsam zu und rührt noch 6 Stunden bei Raumtemperatur weiter. Die Mischung wird auf Eis gegossen und mit 25%-iger Schwefelsäure angesäuert. Das Ditosylat kristallisiert auch bei längerem Stehen nicht aus und läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform gewinnen. Ausbeute des Rohproduktes beträgt 36,0g = 83% der Theorie.

VI.2.8. cis-1.2-Bis-(β -jodäthyl)-cyclohexen-(4) (75)

36g (0,08 Mol) Ditosylat (74) und 30g (0,2 Mol) Natriumjodid in 250ml absol. Aceton werden 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt und anschließend vom Natriumsalz der p-Toluolsulfosäure abfiltriert. Man wäscht den Niederschlag mit Aceton, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Äther auf. Danach wird mit wenig Thiosulfatlösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Das Dijodid (75) bleibt nach dem Trocknen der Lösung mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers als nichtkristallisierendes Öl zurück. Die Ausbeute errechnet sich aus der Menge des angefallenen Natriumsalzes der p-Toluolsulfosäure zu 92%.

VI.2.9. cis-1.2-Diäthyl- Δ^4 -cyclohexen-bis-(β -triphenylphosphoniumjodid) (76)

20,0g (0,051 Mol) Dijodid (75), 120ml absol. Dimethylformamid und 36,5g (0,14 Mol) Triphenylphosphin werden über Nacht am Rückfluß gekocht und das Bissalz (76) durch Ausfällen mit Äther erhalten. Es fällt zunächst ölig an. Mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Äther liefert das kristalline Produkt. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewinnt man die reine Verbindung. Ausbeute: 33,5g = 72% der Theorie; Fp. = 237-238°C.

Analyse: $C_{46}H_{46}J_2P_2$ (914,64)

ber.: C 60,41% H 5,07%

gef.: C 60,69% H 5,67%

VI.2.10. cis-1.4.5.8.9.10-Hexahydronaphthalin (78)

Bei der Ylidbildung aus 54,6g (0,06 Mol) Bissalz (76) fällt nach der Dimethylsulfoxid-Methode das Ylid zunächst in Form einer tiefrot gefärbten Lösung an. Man rührt unter leichter Kühlung die Lösung solange weiter, bis sich Kristallkeime gebildet haben. Die Kristallisation schreitet dann schnell fort, und die gesamte Lösung erstarrt zu einem orangerot gefärbten Kristallbrei. Unter Eiskühlung leitet man nun Sauerstoff durch.

Oxidationsdauer: 3-4 Stunden, Sauerstoffaufnahme: 1210ml (90% der Theorie).

3 derartige Ansätze zu je 0,06 Mol Bissalz (76) schüttelt man mit n-Pentan aus und verfäht bei der weiteren Aufarbeitung wie bereits beschrieben (vgl. Seite 78/79), trennt aber lediglich Triphenylphosphin mit Methyljodid ab. Die Vakuumdestillation liefert 7,2g Hexalin (78) als farblose, im Geruch an Oktalin erinnernde Flüssigkeit. Kp. = 68°C/14mm.

Analyse: $C_{10}H_{14}$ (134,22)

ber.: C 89,48% H 10,52%

gef.: C 89,75% H 10,44%

Massenspektrum: Molekularpeak bei m/e = 134

nmr-Spektrum: olefin. Protonen: τ = 4,52 schwach aufgespaltenes Triplett
(CCl₄) 22°C

restl. Ringprot.: τ = scharfes Singulett

VI.2.11 2.3.6.7-Tetrabrom-cis-decalin (79)

Zu 0,50g Hexalin (78) in 20ml absol. Chloroform tropft

man bei 0°C unter Rühren solange eine Lösung von Brom in Chloroform, bis eine bleibende Bromfarbe zu beobachten ist. Die Bromaddition erfolgt relativ langsam. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 1,57g = 93% d.Th farblose Kristalle, die aus Petroläther umkristallisiert, bei 125-126°C schmelzen.

Analyse:	$C_{10}H_{14}Br_4$	(453,86)
ber.:	C 26,46%	H 3,11%
gef.:	C 26,87%	H 3,22%

VI.2.12. cis,cis-(1.1'.2.2'.3.3'.4.4')-Octahydro-dibenzo-(1.2,7.8)-cyclododeca-(4.10)-dien (80)

Der Destillationsrückstand von (78) wird durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe II) und Eluieren mit Cyclohexan vom Triphenylphosphinoxid befreit und das resultierende Kohlenwasserstoffgemisch aus einer kleinen Apparatur fraktioniert. Kp. = 142-144°/0,2mm; Ausbeute: 0,77g = 3,2% bezogen auf 0,18 Mol Bissalz (76). Durch wiederholte Fraktionierung läßt sich das dimere Reaktionsprodukt weitgehend von den höhermolekularen Anteilen trennen.

Analyse:	$C_{20}H_{28}$	(268,44)
ber.:	C 89,48%	H 10,52%
gef.:	C 89,30%	H 10,78%

Massenspektrum: Molekularpeak bei m/e = 268

nmr-Spektrum (CCl_4): olefin. Protonen: τ = 4,5 und 4,67
 restl. Ringprot.: τ = 8,1 breites
 Signal

VI.2.13. all-cis-(1.1'.1'.2.2'.2'.3.3'.3'.4.4'.4')-Dodecahydro-
tribenzo-(1.2.7.8.13.14)-cyclooctadeca-(4.10.16)-trien (81a)
all-cis-(1.1'.1'.1'.2.2'.2'.2'.3.3'.3'.3'.4.4'.4'.4')-Hexadecahydro-
tetrabenzo-(1.2.7.8.13.14.19.20)-cyclotetracos-
(4.10.16.22)-tetraen (81b)

Destilliert man den farblosen Rückstand der Hochvakuumdestillation von (80) bei höheren Temperaturen weiter, so erhält man zwischen 160 und 200°C eine Fraktion, die nach der massenspektroskopischen Untersuchung aus den Verbindungen (81a) und (81b) besteht. Die Substanz stellt eine farblose, ölige Masse dar, die beim Stehen allmählich kristallisiert. Die Ausbeute liegt bei 1,6% bezogen auf 0,18 Mol Bissalz (76). Die analytischen Daten standen mit den errechneten nicht im Einklang.

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 402$ für (81a)
und $m/e = 536$ für die Verbindung (81b).

nmr-Spektrum: olefin. Protonen $\tau = 4,47$ und $4,63$
($CDCl_3$) restl. Ringprot. $\tau = 8,08$ breites Signal.
Das Spektrum gleicht dem von Verbindung (80).

VI.2.14. Hydrierung von Verbindung (81a) und (81b) zu (82)
Bruttozusammensetzung ($C_{10}H_{18}$)_n

110mg (0,82 mmol) (81a) und (81b), gelöst in 40ml absol. Dioxan, werden mit 10% Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme kommt nach etwa 45 Min. zum Stillstand. Man filtriert vom Katalysator, wäscht mit Benzol nach, verdampft die Lösungsmittel und erhält einen farblosen Rückstand, der nicht kristallisiert (100mg = 88,6% d.Th.). Die Destillation brachte naturgemäß keinen einheitlichen Siedepunkt.

Wasserstoffaufnahme berechnet : 36,7ml

beobachtet: 33,5ml (91,3% d.Th.)

Massenspektrum: Molekularpeaks bei $m/e = 414$ und 552
für $n = 3$ bzw. 4

VI.3. Bicyclischer 10-Ring, Oktahydronaphthalin

VI.3.1. cis-1,2-(Dihydroxymethyl)-cyclohexan (84)

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer und Extraktionsapparat gibt man 800ml absol. Äther und 22,8g (0,6 Mol) Lithiumalanat. Die Hülse wird mit 61,6g (0,4 Mol) cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid (83) beschickt. In etwa 2 Stunden ist das gesamte Anhydrid dem Äther zugeführt, und es wird weitere 4-6 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man kühlt mit Eis auf 0° und zersetzt mit 30ml Wasser. Anschließend werden 290ml 30%-ige Schwefelsäure zugetropft, die Ätherschicht abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 80ml Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wäscht man mit wenig gesättigter Sodalösung und danach mit Wasser neutral. Über Nacht wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Kp. = $116^{\circ}\text{C}/0,1\text{mm}^{52)}$; Ausbeute: 42,0g = 73% der Theorie.

VI.3.2. Ditosylat des cis-1,2-(Dihydroxymethyl)-cyclohexans (85)

71,5g (0,5 Mol) Diol (84) in 260ml trockenem Pyridin werden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz im Verlauf von 4 Stunden zu einer kräftig gerührten Lösung von 215g (1,12 Mol) p-Tosylchlorid in 450ml trockenem Pyridin getropft. Man rührt weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur und gießt auf Eis. Das alsbald kristallisierende Ditosylat (85) saugt man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um. Fp. = $83-84^{\circ}^{52)}$; Ausbeute: 119,5g = 68% der Theorie.

VI.3.3. cis-1.2-Biscyanomethyl-cyclohexan (86)

Eine Mischung von 163,5g (0,36 Mol) Ditosylat (85), 70,0g (1,08 Mol) Kaliumcyanid, 900ml Alkohol und 90ml wasser erhitzt man 24 Stunden unter Rückfluß. Der Alkohol wird im Wasserstrahlvakuum weitgehend verdampft, der Rückstand mit 1l Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung trocknet man über Nacht mit Natriumsulfat, zieht den Äther ab und destilliert im Hochvakuum. Nach einem beträchtlichen Vorlauf geht das Dinitril (86) bei $Kp. = 130^{\circ}/0,2\text{mm}$ über⁵²⁾. Ausbeute: 23,0g = 39,4% d.Th.

VI.3.4. cis-Cyclohexan-1.2-diessigsäure (87)

23g Dinitril (86) und 552g 50%-ige Schwefelsäure werden 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt und die Mischung abgekühlt. Die in der Kälte ausfallende Disäure (87) läßt sich aus wäbrigem Methanol umkristallisieren und zeigt einen Schmelzpunkt von $159-161^{\circ}$ ⁵²⁾. Ausbeute: 26g = 91,5% d.Th.

VI.3.5. cis-Cyclohexan-1.2-diessigsäuredimethylester (88)

30g (0,15 Mol) Disäure (87), 19g (0,55 Mol) Methanol, 56ml absol. Benzol und 9g conc. Schwefelsäure werden über Nacht am Rückfluß gekocht. Zur Reaktionsmischung gibt man Wasser, trennt die Benzolschicht ab und wäscht zunächst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Benzols wird das zurückbleibende Öl destilliert. $Kp. = 91^{\circ}/0,1\text{mm}$ ⁵²⁾. Ausbeute: 31g = 90% der Theorie.

VI.3.6. cis-1.2-bis-(β -Hydroxyäthyl)-cyclohexan (89)

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und

Rückflußkühler werden 26g (0,68 Mol) Lithiumalanat in 800ml absol. Äther suspendiert. Unter Kühlen tropft man 100g (0,44 Mol) Diester (88) in 150ml absol. Äther so zu, daß der Äther mäßig rückfließt. Danach kocht man weitere 2 Stunden am Rückfluß und rührt noch 4 Stunden bei Raumtemperatur. Es wird auf 0° gekühlt und vorsichtig mit 30ml Wasser und 300ml 30%-iger Schwefelsäure zersetzt. Man trennt die Ätherschicht ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Äther. Es wird zunächst mit wenig gesättigter Sodalösung und dann mit Wasser neutral gewaschen. Das Produkt geht nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers im Hochvakuum bei $K_p = 148-150^{\circ}/0,02\text{mm}$ über. Ausbeute: 70,4g = 93,3% der Theorie.

Analyse:	$C_{10}H_{20}O_2$	(172,27)
ber.:	C 69,72%	H 11,70%
gef.:	C 69,71%	H 11,92%

VI.3.7. cis-1.2-Bis-(β -bromäthyl)-cyclohexan (90)

Eine Lösung von 34,5g (0,2 Mol) Diol (89) in 140ml 48%-iger wäßriger Bromwasserstoffsäure wird auf 10-20° abgekühlt und portionsweise unter Schütteln und Kühlen mit 70ml conc. Schwefelsäure versetzt. Die resultierende klare Lösung erhitzt man 20 Stunden im Ölbad auf eine Temperatur von 110-115°C, läßt abkühlen und fügt 1l Wasser hinzu. Das dunkle Öl wird abgetrennt und die wäßrige Phase erschöpfend mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wäscht man nacheinander zweimal mit Wasser, einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit gesättigter Kochsalzlösung neutral. Über Nacht wird mit Natriumsulfat getrocknet und das nach Abziehen des Äthers resultierende dunkle Öl im Hochvakuum destilliert. $K_p = 99-102^{\circ}/0,04\text{mm}$; Ausbeute: 51,8g = 87% d.Th.

Analyse: $C_{10}H_{18}Br_2$ (298,07)
ber.: C 40,29% H 6,09%
gef.: C 40,64% H 6,27%

VI.3.8. cis-1.2-Diäthyl-cyclohexan-bis-(8-triphenyl-phosphoniumbromid) (91)

Ansatz: 40g (0,13 Mol) Dibromid (90), 88g (0,33 Mol)
Triphenylphosphin und 150ml absol. Dimethylformamid.

Man kocht die Mischung über Nacht am Rückfluß, läßt erkalten und fällt das Bissalz (91) mit Äther aus. Das anfallende Öl läßt sich durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Äther zur Kristallisation bringen. Durch seine schwierige Kristallisationsfähigkeit ist die Reinigung nur unvollkommen, was sich auch in den relativ schlechten Analysenwerten ausdrückt.

Fp. = 148-150°C; Ausbeute: 83,3% der Theorie.

Analyse: $C_{46}H_{48}Br_2P_2$ (822,66)
ber.: C 67,16% H 5,88%
gef.: C 66,51% H 5,59%

VI.3.9. cis- Δ^2 -Oktahydronaphthalin (93)

Aus 49,3g (0,06 Mol) Bissalz (91) wird nach der Dimethylsulfoxid-Methode das Bisylid (92) bereitet. Das Bisphosphinalkylen löst sich mit tiefroter Farbe in Dimethylsulfoxid auf. Die Endfarbe nach der Reaktion mit Sauerstoff ist braun. Oxidationsdauer 2 Stunden, Sauerstoffaufnahme 955ml = 71% der Theorie.

Man schüttelt mit n-Pentan aus, wäscht die vereinigten Auszüge mit Wasser und trennt nach Einengen der Lösung das Triphenylphosphin mit Methyljodid ab.

Der Rückstand wird dann im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Kp. = 68°C/14mm; Ausbeute: 4,6g = 28% bezogen auf 0,12 Mol eingesetztes Bissalz (91).

Analyse: $C_{10}H_{16}$ (136,24)
ber.: C 88,16% H 11,84%
gef.: C 88,16% H 11,92%

nmr-Spektrum: olefin. Protonen: τ = 4,44 Triplett
($CDCl_3$) allyl. Protonen: τ = 8,05 breites Singulett
 CH_2 -Ringprotonen: τ = 8,66 breites Singulett

Die beiden Singulets sind nicht ganz voneinander getrennt. Anhand der Integrationsverhältnisse läßt sich die Zuordnung aber einwandfrei treffen.

VI.3.10. trans-2.3-Dibrom-cis-decalin (94)

Zu 1,20g cis-Oktalin (93) in 30ml trockenem Chloroform tropft man bei 0° unter Rühren eine Lösung von Brom in Chloroform bis die Bromfarbe eben stehenbleibt. Man verdampft das Lösungsmittel und erhält 2,38g = 91,2% d.Th. an Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von 60-61°C (Lit.Fp. = 61° 53').

Analyse: $C_{10}H_{16}Br_2$ (296,06)
ber.: C 40,57% H 5,48%
gef.: C 40,83% H 5,55%

VI.3.11. Gemisch höhermolekularer Kohlenwasserstoffe (95)

Aus dem Destillationsrückstand von (93) entfernt man durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und Eluieren mit Cyclohexan das Triphenylphosphinoxid (vgl. Seite 79). Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel und Destillation des Rückstandes im Hochvakuum resultieren 400mg eines farb-

losen Öles. Durch zweimalige Fraktionierung erhält man schließlich 150mg Kohlenwasserstoff vom Kp. = 125-130°/0,2mm. Die Substanz ist nach den spektroskopischen Daten noch nicht einheitlich, kann aber wegen der geringen Menge nicht weiter gereinigt werden. Auch das relativ große Siedepunktsintervall läßt auf eine Mischung schließen. Da die analytischen Daten einigermaßen mit den berechneten übereinstimmen, ist die Anwesenheit oligomerer Verbindungen möglich. Mithilfe des Massenspektrums läßt sich aber keine genaue Zuordnung treffen.

Analyse: $(C_{10}H_{16})_n$, $n = 2,3,4$ $(136,24)_n$
 ber.: C 88,16% H 11,84%
 gef.: C 88,63% H 11,59%

VII. Tricyclische Ringsysteme

VII.1. Tricyclischer 11-Ring, Tricyclo-[6.2.1.0.^{2.7}]-undecadien

VII.1.1. endo-cis-(Dihydroxymethyl)-(2.3)-bicyclo [2.2.1]-hepten-(5) (97)

Ansatz: 2l-Dreihalskolben, Extraktionsapparat und Rührer.
 57,4g (0,35 Mol) Dicarbonsäureanhydrid (96), 800ml
 absol. Äther und 20,0g (0,53 Mol) Lithiumalanat.
 Das Anhydrid (96) wird dem Äther im Verlauf von etwa 2 Stunden zugeführt, weitere 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man zersetzt durch vorsichtiges Zutropfen von 25ml Wasser zu der auf 0° gebrachten Reaktionsmischung und löst die Hydroxide mit 280ml 30%-iger Schwefelsäure. Die Ätherschicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase erschöpfend mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wäscht man mit wenig Sodalösung, danach mit Wasser neutral und

trocknet über Nacht mit Natriumsulfat. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels lassen sich durch Vakuumdestillation 39,0g = 72,6% der Theorie (97) gewinnen. Kp. = $132-135^{\circ}/0,01\text{mm}$; Fp. = $86^{\circ}\text{C}^{55)}$ aus Methanol umkristallisiert.

VII.1.2. Ditosylat des endo-cis-(2.3)-dihydroxymethyl-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5) (98)

Ansatz: 1l-Dreihalskolben mit Rührer. 60g (0,39 Mol) Diol (97) in 80ml trockenem Pyridin und 180g (0,95 Mol) p-Tosylchlorid in 420ml trockenem Pyridin.

Das in Pyridin gelöste Diol (97) tropft man unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung im Verlauf von 2 Stunden zu und rührt über Nacht weiter. Danach gießt man auf fein zerstoßenes Eis und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Das ausgefallene Ditosylat (98) wird abgesaugt mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 136,5g = 75,7% d.Th.; Fp. = $90-91^{\circ}\text{C}^{55)}$.

VII.1.3. endo-cis-(2.3)-biscyanomethyl-bicyclo [2.2.1]-hepten-(5) (99)

Eine Mischung aus 110g (0,24 Mol) Ditosylat (98), 42g (0,65 Mol) Kaliumcyanid, 600ml Alkohol und 60ml Wasser wird im 1l-Rundkolben 3 Tage zum Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man den Alkohol, versetzt die noch warme Mischung mit 750ml Wasser und extrahiert gründlich mit Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge wäscht man mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers hinterbleiben 40g eines dunklen Öles, das gleich weiterverarbeitet wird. Beim Destillieren erhält man 21,5g = 50,5% der Theorie an Dinitril (99), Kp. = $142-144^{\circ}/0,2\text{mm}$ (Lit.Kp. = $143-148^{\circ}/0,6\text{mm}^{56)}$).

VII.1.4. endo-cis-Bicyclo[2.2.1.]-hepten-(5)-diessig-
säure-(2.3) (100)

Das gesamte Rohprodukt (40g) wird mit 280ml einer 33%-igen Kalilauge 48 Stunden am Rückfluß gekocht und erkalten lassen. Die alkaliunlöslichen Bestandteile entfernt man durch Ausschütteln mit Äther und versetzt die wäßrige Phase unter Kühlen solange mit conc. Salzsäure, bis die gesamte Diessigsäure (100) als braune, feste Masse ausgefallen ist. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle gewinnt man (100) als rein weiße Verbindung. Beim Schmelzen gibt die Disäure kontinuierlich Wasser ab und schmilzt wahrscheinlich als Anhydrid bei 204-205°C. Für die nachfolgende Veresterung mit Diazomethan kann das Rohprodukt verwendet werden. Ausbeute: 22g = 84% der Theorie an Rohprodukt.

Analyse:	$C_{11}H_{14}O_4$	(210,23)
ber.:	C 62,84%	H 6,71%
gef.:	C 62,67%	H 7,09%

VII.1.5. endo-cis-Bicyclo[2.2.1.]-hept-(5)-en-(2.3)-
diessigsäuredimethylester (101)

Die gesamte rohe Diessigsäure (100) (21g = 0,1 Mol) wird in Methanol/wasser 10:1 gelöst und solange eine ätherische Lösung von Diazomethan zugegeben, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Man verdampft die Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Kp. = 105-106°/0,2mm; Ausbeute: 21g = 88,2% der Theorie bezogen auf das Rohprodukt.

Analyse:	$C_{13}H_{18}O_4$	(238,28)
ber.:	C 65,53%	H 7,61%
gef.:	C 65,82%	H 7,62%

VII.1.6. endo-cis-(2.3)-bis-(3-Hydroxyäthyl)-bicyclo-
[2.2.1]-hepten-(5) (102)

Ansatz: 2l-Dreihalskolben, Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler. 91g (0,38 Mol) Diester (101) in 200ml absol. Äther und 25g (0,66 Mol) Lithiumalanat in 1l absol. Äther.

Den Diester (101) tropft man im Verlauf von 2 Stunden so zur Alanatsuspension, daß der Äther mäßig rückfließt. Anschließend kocht man weitere 3 Stunden am Rückfluß und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Es wird auf 0° abgekühlt, vorsichtig mit 30ml Wasser zersetzt und die gebildeten Hydroxide mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. Man trennt die Ätherschicht ab und extrahiert die wäßrige Phase erschöpfend mit Äther, wäscht die vereinigten Auszüge mit wenig Sodalösung und dann mit Wasser. Nach dem Abziehen des Äthers bleibt ein Kristallbrei zurück, der sich aus Äther umkristallisieren läßt. Aus der gesättigten Ätherlösung fällt das Diol (102) bei -35° in der Tiefkühltruhe fast vollständig aus.

Fp. = 74-75°C; Ausbeute: 58g = 84% der Theorie.

Analyse:	$C_{11}H_{18}O_2$	(182,26)
ber.:	C 72,49%	H 9,95%
gef.:	C 72,65%	H 9,73%

VII.1.7. Ditosylat des endo-cis-(2.3)-bis-(3-hydroxyäthyl)-
bicyclo[2.2.1]-hepten-(5) (103)

Ansatz: 0,5l-Dreihalskolben mit Rührer. 9,1g (0,05 Mol) Diol (102) in 30ml trockenem Pyridin und 22,0g (0,12 Mol) p-Tosylchlorid in 150ml Pyridin.

Man tropft das Diol unter Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung und starkem Rühren zu, setzt das Rühren über Nacht fort und gießt auf Eis. Nach dem Ansäuern mit

verdünnter Schwefelsäure fällt das Ditosylat (103) als zähe, auch nach mehrtägigem Stehen nicht kristallisierende Masse an. Die gesamte wäkrige Mischung wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigten Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, wobei 21,8g Ditosylat = 89% d.Th. als Rohprodukt hinterbleiben, die gleich weiterverarbeitet werden.

VII.1.8. endo-cis-(2.3)-Bis-(β -jodäthyl)-bicyclo[2.2.1]-hepten-(5) (104)

Ansatz: 0,5l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler. 21,8g (0,045 Mol) Ditosylat (103) und 17,0g (0,11 Mol) Natriumjodid in 200ml absol. Aceton. Die Mischung kocht man unter Rühren 6 Stunden am Rückfluß und filtriert danach in der Wärme vom ausgefallenen Natrium-p-toluolsulfonat ab. Das Aceton wird verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung zunächst mit wäßriger Thiosulfatlösung und danach mit Wasser gewaschen. Über Nacht trocknet man mit Natriumsulfat, filtriert und verdampft erneut das Lösungsmittel. Auf diese Weise gewinnt man 13,8g Dijodid (104) = 77,3% d.Th. als hellgelbes Öl, das nicht kristallisiert.

VII.1.9. endo-cis-Bicyclo[2.2.1]-hepten-(5)-bis-(β -triphenylphosphoniumjodid) (105)

13,8g (0,034 Mol) Dijodid (104), 20,0g (0,076 Mol) Triphenylphosphin und 70ml absol. Dimethylformamid werden über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten fällt man das Bissalz (105) mit Äther als Öl aus, das aber kurze Zeit danach kristallisiert. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und für die Analyse aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 28,5g = 90,5% der Theorie. Fp. = 257-258°C unter Braunfärbung.

Analyse: $C_{47}H_{46}J_2P_2$ (926,65)
 ber.: C 60,92% H 5,00%
 gef.: C 60,85% H 5,20%

VII.1.10. endo-cis-Tricyclo[6.2.1.0.^{2.7}]-undeca-
 4.9)-dien (107)

Das Bisphosphinalkylen (106), hergestellt nach der Dimethylsulfoxid-Methode aus 46,3g (0,05 Mol) Bissalz (105), wird unter Eiskühlung der Autoxidation unterworfen. Sauerstoffaufnahme 980ml = 87,5% d.Th.; Oxidationsdauer 2-3 Stunden.

Man extrahiert den Kohlenwasserstoff mit n-Pentan und trennt nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Rückstand das Triphenylphosphin mit Methyljodid ab. Die Destillation des anfallenden farblosen Öles liefert 6,9g = 31,5% bezogen auf 0,15 Mol Bissalz (105). $K_p = 77^\circ C/14mm$, (Lit. $K_p = 78^\circ C/11mm$ für die exo-Verbindung⁵⁸⁾).

Analyse: $C_{11}H_{14}$ (146,23)
 ber.: C 90,35% H 9,65%
 gef.: C 90,23% H 9,63%

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 146$

VII.1.11. Tetrabrom-(4.5.9.10)-endo-cis-tricyclo-
 [6.2.1.0.^{2.7}]-undecan (108)

In einer eisgekühlten Lösung von 0,44g (3 mMol) (107) in absol. Chloroform tropft man unter Rühren eine Lösung von Brom im gleichen Solvens bis zur bleibenden Bromfarbe und verdampft das Lösungsmittel. Im Rückstand verbleiben 1,30g = 95,3% d.Th. einer farblosen Kristallmasse, die sich durch Umkristallisieren aus Petroläther reinigen läßt.

Fp.= 149-150°C.

Analyse: $C_{11}H_{14}Br_4$ (465,87)
ber.: C 28,36% H 3,03%
gef.: C 28,42% H 2,89%

VII.2. Dibenzocyclooctatetraen

VII.2.1. o-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (109)

Ansatz: 100 mMol o-Xylylendibromid, 220 mMol Triphenylphosphin und 250ml absol. Dimethylformamid.
Die Mischung wird 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, wobei sich das Bissalz bereits bei Reaktionsbeginn absetzt.
Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Benzol gewinnt man 70g = 89% d.Th. an Bissalz (109); Fp.= 340°C⁵⁹).

VII.2.2. o-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumperjodat) (110)

65 mMol Natrium-meta-perjodat, gelöst in 200ml Wasser, tropft man zu einer gerührten Lösung von 29 mMol Bissalz (109) in 2l Wasser. Das Perjodatsalz fällt sofort als weiße, kristalline Verbindung aus. Ausbeute: 36g = 93,4% der Theorie; Zersetzungspunkt: 148°C⁶⁰).

VII.2.3. 1.2,5.6-Dibenzo-cyclooctatetraen (112), o,o'-Dimethylstilben (114)

Unter Stickstoffschutz stellt man sich aus 2,53g (0,11 Mol) Natrium und ca. 200ml absol. Alkohol eine Natriumalkoholatlösung her und gibt 50,5g (0,05 Mol) Bisphosphoniumperjodat (110) zu. Es tritt sofort eine Rotfärbung auf, die aber ebenso schnell unter Ausfallen eines Niederschlages verschwindet. Man rührt 3 Stunden und filtriert danach von den unlöslichen Anteilen ab. Das Filtrat wird vom Al-

kohol befreit, ca. 1 Stunde mit Petroläther ausgekocht, nach dem Erkalten vom ausgefallenen Triphenylphosphin-oxid abfiltriert und erneut zur Trockene eingedampft. Auf den Rückstand gießt man Methanol und filtriert. Das durch Umkristallisieren aus Alkohol anfallende Kohlenwasserstoffgemisch zeigt einen Schmelzbereich von $75-90^{\circ}$. Man löst die Substanz in wenig Chloroform und trägt auf eine Dünnschichtplatte auf, die mit Kieselgel G nach Stahl beschichtet ist; Laufmittel Cyclohexan/Benzol 1:1. Die praktisch mit der Lösungsmittelfront laufenden, im UV blau fluoreszierenden Anteile, werden als einzige abgetrennt, mit Chloroform ausgekocht und nach Verdampfen des Lösungsmittels erneut auf eine Dünnschichtplatte mit gleicher Beschichtung aufgetragen.

Laufmittel: 16 Teile Petroläther, 3 Teile Tetrachlor-kohlenstoff, 1 Teil Chloroform.

Durch gleichzeitiges Auftragen von Dibenzo-cyclooctatetraen und o.o'-Dimethylstilben anderer Herkunft lassen sich beide Verbindungen getrennt auffinden. Dabei fluoresziert die Verbindung (112) eigenartigerweise nicht. Die entsprechenden Zonen werden mechanisch von der Platte entfernt, ausgekocht und nach dem Verdampfen der Lösungsmittel aus Alkohol umkristallisiert.

Dibenzo-cyclooctatetraen (112)

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 204$

UV-Spektrum: (in Alkohol) $\lambda_{\max.} = 239\text{m}\mu^{12})$.

Schmelz- und Mischschmelzpunkt = $105-106,5^{\circ}\text{C}$;
(Lit.Fp. = $106,8-108,1^{\circ}\text{C}^{12})$).

o.o'-Dimethylstilben (114)

Fp.= 79°C, Misch-Fp.= 79-80,5°C (Lit.Fp.= 82-83° 70)).

Die geringen Mengen der isolierten Verbindungen (112) und (114) ließen sich nicht auf Analysenreinheit bringen. Auf die Angabe von Ausbeuten wird verzichtet, da sie keine exakten Werte darstellen. Beide Verbindungen entstehen lediglich in untergeordnetem Maße.

VII.2.4. o-Methylbenzaldehyd (115)

44,4g (0,04 Mol) Bisphosphoniumperjodat (110) werden nach der Natriumamid-Methode³²⁾ zum Bisylid umgesetzt, dessen Farbe sich sogleich nach der Bildung aufhellt. Man nimmt nach Verdampfen des Ammoniaks in Dimethylsulfoxid auf und schüttelt mit Petroläther aus. Nach dem Abtrennen von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid resultiert ein im Geruch an Benzaldehyd erinnernder flüssiger Rückstand. Nach dem Einengen versetzt man mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin und erhält durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol glänzend rote Nadeln. Fp.= 194°C; Ausbeute: 1,15g = 9,6% der Theorie.

Analyse:	$C_{14}H_{12}N_4O_4$			(300,27)
ber.:	C	55,99%	H 4,03%	N 18,65%
gef.:	C	56,12%	H 3,99%	N 18,20%

70) Späth, Monatshefte f. Chemie 35, 470 (1914)

VIII. Z u s a m m e n f a s s u n g

Wie die bisherigen Arbeiten über die Reaktion von Bisphosphinalkylenen mit molekularem Sauerstoff (Autoxidation) lehren, führt die Umsetzung fast ausschließlich zum intramolekularen Cyclisierungsprodukt. Unter der Annahme, daß eine Ylidfunktion durch Reaktion mit Sauerstoff zu einer Carbonylkomponente oxidiert wird, und diese anschließend eine Wittig-Reaktion mit der noch unangegriffenen Ylidkomponente des gleichen Moleküls eingeht, läßt sich die Entstehung der Cycloolefine zwanglos erklären.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun ein bislang noch nicht beschriebener Reaktionstypus aufgefunden. In zahlreichen Beispielen ließ sich neben der intramolekularen Reaktion noch eine intermolekulare Cyclisierung der Ausgangskomponenten nachweisen. Bei der Umsetzung geeigneter Ausgangsylide stellt letztere sogar die einzig stattfindende Reaktion dar.

Ein Bisphosphinalkylen, dessen eine Ylidgruppierung zu einer Carbonylfunktion oxidiert ist, reagiert demnach zunächst über eine Wittig-Reaktion mit einem anderen Molekül unter Ausbildung einer olefinischen Doppelbindung. Dabei bildet sich ein neues Bisylid, dessen Kohlenstoffkette verdoppelt ist. Gleichzeitig entsteht im neuen Molekül durch die C=C-Doppelbindung ein Knick, der vor allem dann ringschlußfördernd ist, wenn die Substituenten, wie gefunden, zu einem hohen Anteil cis-ständig angeordnet sind. Die Wiederholung dieses Vorganges führt dann erneut zur Kettenverlängerung. Den Abschluß dieser Reaktionsfolge bildet schließlich eine intramolekulare Wittig-Reaktion, wobei definierte makrocyclische Ringsysteme entstehen, die bisher nicht bzw. schlecht zugänglich waren.

Dieser Reaktionsablauf wird zudem durch die Schwerlöslichkeit der meisten Bisylide im verwendeten Lösungsmittel Dimethylsulfoxid begünstigt. Nach dem Ruggli-Zieglerischen

Verdünnungsprinzip wird durch die relativ geringen Konzentrationen der Reaktanten im Lösungsmittel die Cyclisierung gegenüber einer Polymerisationsreaktion bevorzugt.

Weiterhin konnte erneut bestätigt werden, daß der 5-Ringschluß gegenüber dem 6-Ringschluß begünstigt ist, so daß bei ersterem intermolekulare Reaktionsprodukte weder erwartet noch nachgewiesen werden konnten.

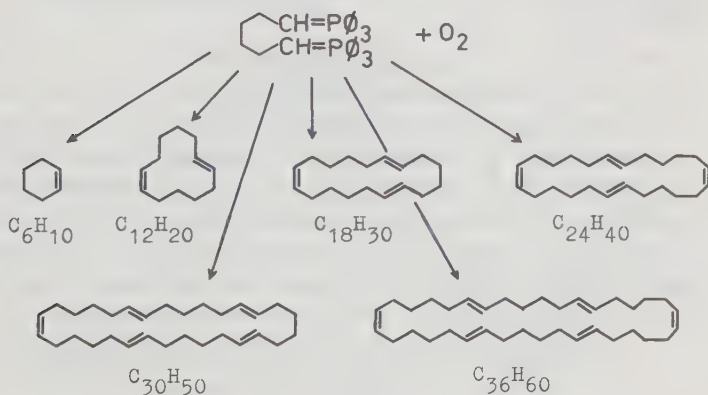
Im Anschluß an die Beschreibung der Ringschlußreaktion einzelner Bisphosphinalkylene werden spektroskopische Hinweise für das Auftreten von Catena-Verbindungen diskutiert. Die Entstehung dieser langgesuchten Verbindungen kann sehr wahrscheinlich gemacht werden.

Aufgrund der relativ großen Anzahl der untersuchten Beispiele läßt sich schon hier sagen, daß diese Umsetzung zumindest im Bereich monocyclischer Ringschlüsse allgemein anwendbar ist und somit eine neue Reaktion zur Bildung makrocyclischer Verbindungen darstellt.

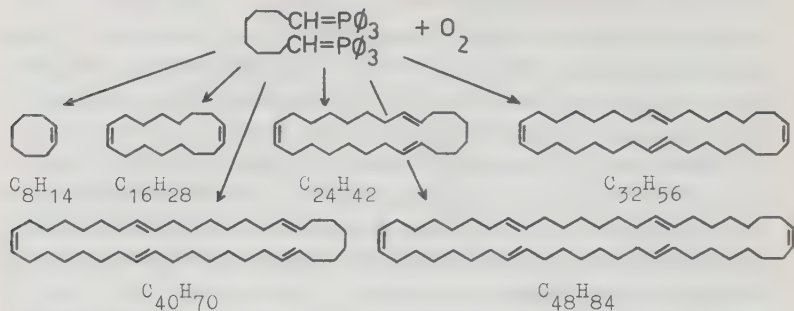
Im einzelnen wurden dabei folgende Bisphosphinalkylene zur Reaktion gebracht:

1.) Monocyclische Ringsysteme

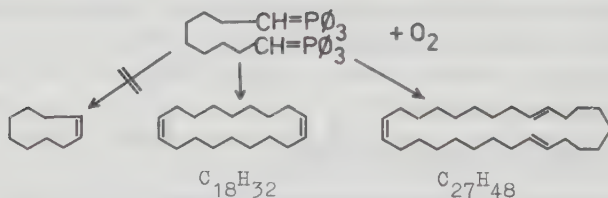
Autoxidation des Hexamethylen-(1.6)-bis-(triphenylphosphors)



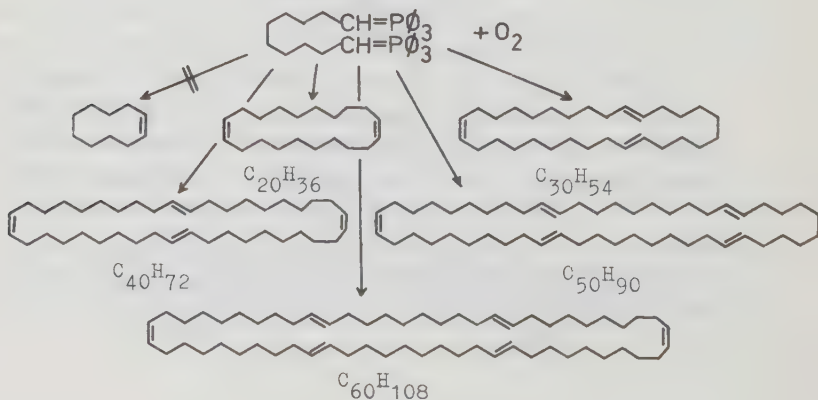
Autoxidation des Octamethylen-(1.8)-bis-(triphenylphosphorans)



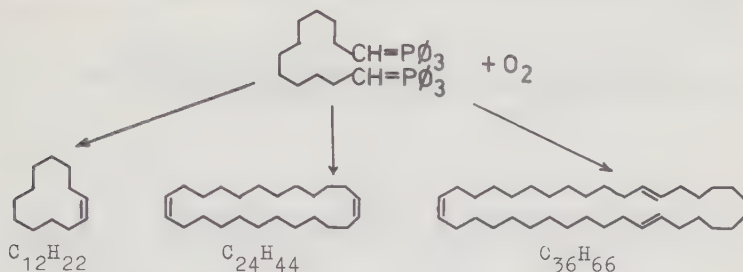
Autoxidation des Nonamethylen-(1.9)-bis-(triphenylphosphorans)



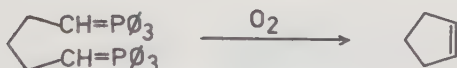
Autoxidation des Decamethylen-(1.10)-bis-(triphenylphosphorans)



Autoxidation des Dodecamethylen-(1.12)-bis-(triphenylphosphorans)



Autoxidation des Pentamethylen-(1.5)-bis-(triphenylphosphorans)

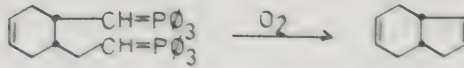


2.) Bicyclische Ringsysteme

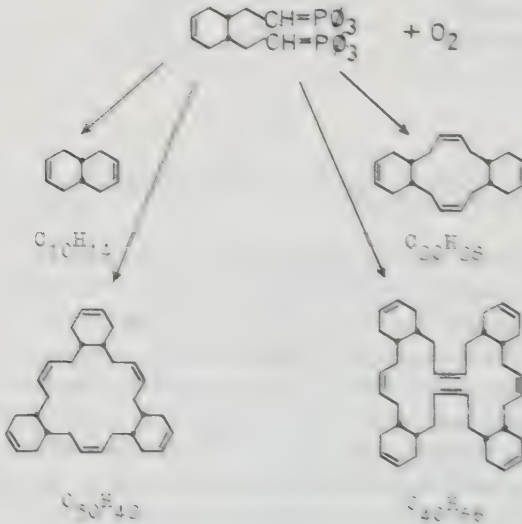
Für polycyclische Ringsysteme gestaltet sich die Reaktion ähnlich. Der Nachweis intermolekularer Ringschlußprodukte gelang bei den Umsetzungen (2b) und (3b). Für den unter (2a) beschriebenen 5-Ringschluß zum bicyclischen Tetrahydroinden entspricht das Fehlen intermolekularer Cyclisierungsprodukte der Erwartung, während beim Ringschluß zum Tricycloundecadien (3a) sterische Effekte die Bildung höhermolekularer Produkte nicht zulassen. Die geringen Ausbeuten beim Oktalin-Ringschluß (2c) schließlich gestatten keine eindeutige Zuordnung.

Grundsätzlich ist aber auch bei diesen Systemen eine intermolekulare Reaktion zu makrocyclischen Verbindungen möglich.

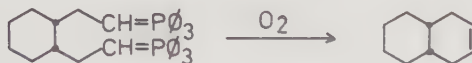
1a) Bicyclischer 9-Ring, cis-4,7,8,9-Tetrahydroinden



2b) Bicyclischer 10-Ring, cis-1,4,5,8,9,10-Hexahydronaphthalin

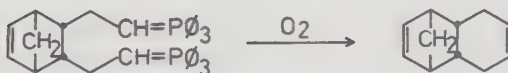


2c) Bicyclischer 10-Ring, cis- Δ^2 -Oktahydronaphthalin

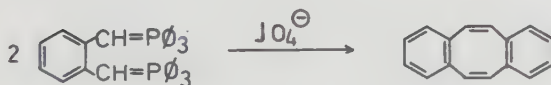


3.) Tricyclische Ringsysteme

3a) endo-cis-Tricyclo [6.2.1.0.^{2.7}]-undecadien-(4.9)



3b) 1.2.5.6-Dibenzo-cyclooctatetraen



L e b e n s l a u f

Hans Pfüller,

geboren am 9. Juni 1939 in Chemnitz/Sachsen als Sohn des Strumpfwirkers Herbert Pfüller und seiner Ehefrau Johanne, geb. Weber.

Vom September 1945 bis Juli 1953 besuchte ich die Volksschule in Gornsdorf/Erzgeb., danach zwei Jahre die Oberschule in Hormersdorf/Erzgeb. und schließlich vom September 1955 an die Oberschule in Thum/Erzgeb., an der ich 1957 das Reifezeugnis erhielt.

Nach dem Verlassen der Sowjetischen Besatzungszone nahm ich im gleichen Jahre an einem Ergänzungskurs für Sowjetzonenabiturienten in Erlangen teil und begann im Wintersemester 1958/59 das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im Juli 1962 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab und wechselte 1963 für zwei Semester an die Universität Hamburg.

Im Sommersemester 1964 setzte ich das Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg fort und bestand dort im Januar 1966 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann führte ich vom Januar 1966 bis September 1967 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
